



Synthèse et caractérisation de nouveaux polymères à structures norbornadiène et triazolium pour le stockage et la conversion de l'énergie

Imen Abdelhedi Abdelhedi Miladi

► To cite this version:

Imen Abdelhedi Abdelhedi Miladi. Synthèse et caractérisation de nouveaux polymères à structures norbornadiène et triazolium pour le stockage et la conversion de l'énergie. Polymères. Université Claude Bernard - Lyon I; Université de Tunis El Manar, 2014. Français. NNT: 2014LYO10348 . tel-01167193

HAL Id: tel-01167193

<https://theses.hal.science/tel-01167193>

Submitted on 24 Jun 2015

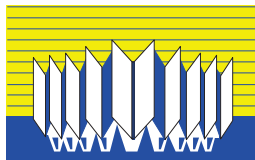
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale Matériaux de Lyon
Laboratoire d'Ingénierie des matériaux
polymères (UMR CNRS).



Faculté des Sciences de Tunis

Laboratoire de chimie organique
structurale et macromoléculaire.



Université Tunis El Manar

Ecole Doctorale Mathématiques,
informatique, sciences et technologie
de la matière.

Thèse

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NOUVEAUX POLYMÈRES À STRUCTURES NORBORNADIÈNE ET TRIAZOLIUM POUR LE STOCKAGE ET LA CONVERSION DE L'ÉNERGIE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie Organique

Par

Imen ABDELHEDI Ep MILADI

Soutenue le 12 décembre 2014

Daniel TATON, Professeur (UB, Bordeaux)

Mustapha MAJDOUB, Professeur (FSM, Monastir)

Emmanuel BEYOU, Professeur (UCBL, Lyon)

Mohamed Lotfi EFRIT, Professeur (FST, Tunis)

Eric DROCKENMULLER, Professeur (UCBL, Lyon)

Hatem BEN ROMDHANE, Professeur (FST, Tunis)

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Directeur de thèse

RÉSUMÉ

L'objectif de cette thèse est d'appliquer la réaction de cycloaddition-1,3-dipolaire catalysée par le Cu(I) entre un alcyne et un azoture (CuAAC) pour la synthèse de nouveaux polymères utilisables pour le stockage d'énergies alternatives.

Dans une première partie, la polyaddition par CuAAC de type AA+BB a été étudiée à partir de plusieurs monomères difonctionnels afin d'obtenir des poly(1,2,3-triazole)s à structures norbornadiènes. Grâce à un réarrangement structural régi par une irradiation photochimique, le norbornadiène au sein du polytriazole est transformé en quadricyclane qui est une molécule capable de stocker l'énergie solaire.

Dans une deuxième partie des polymères linéaires à motif 1,2,3-triazole ont été obtenus à partir de monomères hétérofonctionnels α -azoture- ω -alcyne. La modification chimique post-polymérisation de ces poly(1,2,3-triazole)s (quaternisation du noyau 1,2,3-triazole suivie d'un échange anionique) a permis d'obtenir de nouveaux poly(liquide ionique)s à base 1,2,3-triazolium (TPILs). Différents TPILs ont été obtenus et leurs propriétés de conductivité ionique ont été étudiées par spectroscopie diélectrique. Enfin, la synthèse d'un poly(1,2,3-triazolium) photoréticulable a permis, lors d'un processus de photolithographie, de servir en tant que résine photosensible à tonalité négative ce qui a conduit pour la première fois à la structuration d'électrolytes solides à l'échelle du micron.

Mots-clés : CuAAC, polyaddition, 1,2,3-triazole, 1,2,3-triazolium, norbornadiène, irradiation, quadricyclane, quaternisation, conductivité ionique, photolithographie.

ABSTRACT

The present work aims at elaborating new polymers by copper (I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) step growth polymerization suited for the storage of alternative energies.

In a first part, the AA+BB CuAAC polyaddition has been investigated using several difunctional monomers to prepare norbornadiene-containing poly(1,2,3-triazole)s. The norbornadiene units present in the main chain of these polymers are isomerized after UV-irradiation into quadricyclane units able to store solar energy.

In a second part, other linear poly(1,2,3-triazole)s were prepared from α -azide- ω -alkyne heterofunctional monomers. The post-polymerization chemical modification of these poly(1,2,3-triazole)s (quaternization of the 1,2,3-triazole units followed by anion metathesis reaction) resulted in new 1,2,3-triazolium-based poly(ionic liquid)s (TPILs). Various TPILs were obtained and their ionic conductivity properties were studied by dielectric spectroscopy. Finally, a UV-crosslinkable poly(1,2,3-triazolium) was synthesized and was used as a negative tone photoresist for lithography thus affording the efficient patterning of solid electrolytes.

Key-words : CuAAC, polyaddition, 1,2,3-triazole, 1,2,3-triazolium, norbornadiene, irradiation, quadricyclane, quaternization, ionic conductivity, photolithography.

Remerciements

Ce manuscrit présente les travaux de recherche effectués au Laboratoire d'Ingénierie des **Matériaux Polymères** (IMP) et au Laboratoire de **Chimie Organique Structurale et Macromoléculaire** (LABCOSEM) dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université Claude Bernard Lyon 1 et l'Université de Tunis el Manar. Avant de présenter ces travaux, je tiens à remercier tous ceux et celles qui ont participé à l'élaboration et à la réussite de ma thèse.

Je tiens à remercier tout d'abord, **Messieurs Philippe CASSAGNAU** et **Farhat REZGUI** Directeurs respectifs de l'IMP et du LABCOSEM pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire, me permettant ainsi de réaliser ma thèse dans un lieu où règnent la bonne humeur et la rigueur scientifique.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et ma sincère reconnaissance à mes deux Directeurs de thèse qui m'ont encadré durant ces quatre années. **M. Eric DROCKENMULLER**, Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1, pour sa gentillesse et sa disponibilité au cours de cette thèse. Merci pour son vif intérêt pour le bon déroulement de mes séjours à Lyon et de l'avancement de mes travaux. **M. Hatem BEN ROMDHANE**, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, pour la confiance qu'il m'a accordée, ses précieux conseils et tout l'aide qu'il m'a apportée. Merci à vous deux de m'avoir proposé ce sujet et de me guider jusqu'au terme de ce travail. Merci également pour toutes les discussions, les critiques nombreuses et constructives et vos soutiens moraux dans les périodes difficiles.

Mes sincères remerciements à **M. Daniel TATON**, Professeur à l'Université de Bordeaux 1 et **M. Mustapha MAJDOUB**, Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir, d'avoir pris le temps pour juger ce travail et de m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ma thèse.

Je tiens à remercier également **M. Emmanuel BEYOU**, Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1 et **M. Mohamed Lotfi EFRIT**, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, pour avoir accepté d'être les examinateurs de ce travail et participé à ce jury.

J'exprime aussi ma reconnaissance au personnel de l'IMP (Nadia, Ali, Agnès, Sylvie, Flavien, Pierre, Gisèle) et mes collègues (Mona, Imed, Malek, Imène, Afef, Abdelwaheb, Hind, Samir, Guillaume) pour leur collaboration et gentillesse et avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

Un merci particulier à ma chère amie Marwa Kchaou pour l'aide et le soutien qu'elle m'a constamment présenté, pendant mes séjours à Lyon, surtout dans les moments difficiles. Avec elle j'ai vécu des moments inoubliables. Je lui souhaite une très bonne fin de thèse et un avenir plein de succès.

Je voudrais aussi remercier mes amis de Tunis (Ahmed, Amira, Fatma, Ines, Ahlem, Hamida et Saber) pour leur collaboration et leur contribution à l'ambiance bien sympathique au sein du LABCOSEM.

Un grand merci à mon mari, **Mohamed MILADI**, pour son amour, sa patience, sa compréhension, ses sacrifices et ses encouragements indéterminés. Je le remercie chaleureusement de sa forte présence qui m'a permis de surmonter les plus durs moments de ma thèse et sans qui ce travail n'aurait jamais pu voir le jour.

Je ne saurais terminer cette liste sans adresser un remerciement particulier à ceux qui m'ont soutenu dans l'ombre : mes parents, ma belle-mère, mes frères et ma sœur.

Pour finir je tiens à remercier le Comité Mixte de Coopération Universitaire Franco-tunisien (Bourse Egide, Projet 12G1205) pour le soutien financier qui m'a permis d'effectuer plusieurs aller-retour Tunisie-France, de financer mes séjours et d'avoir assuré la logistique nécessaire à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES

Liste des abréviations et de notations.....	5
---	---

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	7
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

I. Introduction.....	11
II. Les poly(norbornadiène)s NBD	12
1. Polymères à NBD pendants.....	13
2. Polymères comportant le NBD dans la chaîne principale.....	18
3. Autres applications	24
III. Les poly(liquide ionique)s PILs	24
1. Synthèse des PILs à structures cationiques pendantes	25
2. Synthèse des PILs à structures cationiques dans la chaîne principale	31
3. Propriétés et Applications	36
IV. Conclusion	42
V. Références bibliographiques.....	43

CHAPITRE II : Synthèse et caractérisation de poly(1,2,3-triazole)s linéaires comportant des motifs NBD

I. Introduction.....	50
II. Polyaddition par CuAAC de monomères difonctionnels type AA+BB	52
III. Synthèse et caractérisation des monomères dialcynes et diazotures.....	62
1. Synthèse des monomères dialcynes à structure NBD	62
1.1. Synthèse du monomère NBD diéther	62
1.2. Synthèse du monomère NBD diester	64
2. Synthèse des monomères diazotures.....	65
IV. Synthèse et caractérisation d'une série de poly(1,2,3-triazole)s à motif NBD	68
1. Synthèse des poly(1,2,3-triazole)s en solution	68

2. Etude de solubilité	69
3. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique	70
4. Analyse par spectroscopie RMN ¹ H	71
5. Analyses thermiques.....	72
V. Photoisomérisation des poly(1,2,3-triazole)s à motif norbornadiène	74
1. Détermination des bandes d'absorptions UV des poly(1,2,3-triazole)s 11-20.....	74
2. Irradiation UV des poly(1,2,3-triazole)s	75
2.1. Détermination du taux de conversion des entités NBD en QC lors de la photoisomérisation	77
2.2. Analyse par spectroscopie RMN ¹ H.....	80
VI. Conclusion	82
VII. Références bibliographiques	84

CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation d'une série de poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium)s linéaires

I. Introduction.....	88
II. Rappel bibliographique sur les poly(liquides ioniques) à structures 1,2,3-triazoliums et leurs précurseurs poly(1,2,3-triazole)s.....	90
1. Polyaddition par CuAAC de monomères α -azoture- ω -alcyne	90
2. Synthèse et caractérisation de liquides ioniques et poly(liquide ionique)s à structures 1,2,3-triazoliums.....	95
2.1. Les liquides ioniques à base de 1,2,3-triazolium (TILs).....	95
2.2. Poly(liquide ionique)s linéaires à base de 1,2,3-triazolium TPILs.....	97
2.2.1. TPILs obtenus par polyaddition	97
2.2.2. TPILs obtenus par polymérisation en chaîne	102
III. Synthèse des monomères α-azoture-ω-alcyne.....	109
1. Synthèse des monomères éthers α -azoture- ω -alcyne	109
2. Synthèse des monomères esters α -azoture- ω -alcyne	110
IV. Synthèse et caractérisation des poly(1,2,3-triazole)s	112
V. Synthèse et caractérisation des poly(1,2,3-triazolium)s	116
VI. Conclusion	127
VII. Références bibliographiques	129

CHAPITRE IV : Photolithographie d'un poly(1,2,3-triazolium) photoréticulable

I. Introduction.....	132
II. Applications et méthodes de structurations des électrolytes quasi-solides.....	134
III. Principe de la photolithographie	144
IV. Synthèse et caractérisation d'un poly(1,2,3-triazolium) photoréticulable.....	145
1. Synthèse de l'agent photoréticulant	145
2. Synthèse du poly(1,2,3-triazolium) photoréticulable.....	147
V. Photolithographie du poly(1,2,3-triazolium)	153
VI. Conductivité ionique du poly(1,2,3-triazolium)	157
VII. Conclusion	160
VIII. Références bibliographiques	162
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	163

EXPERIMENTAL PART (Partie expérimentale)

I. Materials and methods.....	167
1. Materials	167
2. Characterization methods.....	167
II. Synthesis and characterization of materials related to chapter II	169
1. Monomer Synthesis	169
1.1. Synthesis of NBD-based dialkyne monomers	169
1.2. Synthesis of diazide monomers	170
2. Synthesis of NBD-containing poly(1,2,3-triazole)s	171
2.1. Synthesis of polyethers 11-15	171
2.2. Synthesis of Polyesters 16-20.....	173
III. Synthesis and characterization of materials related to chapter III	175
1. Synthesis of α -azide- ω -alkyne monomers	175
2. Synthesis of poly(1,2,3-triazole)s 5-8.....	177
3. Synthesis of poly(3-methyl-1,2,3-triazolium)s 9-12	178
IV. Synthesis and characterization of materials related to chapter IV	181

1. Synthesis of α -azido- α' -bromo-p-xylene 1.....	181
2. Synthesis of azide-functionalized poly(ionic liquid) TPIL 5	181
V. References	183

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DE NOTATIONS

ACN	Acétonitrile
AFM	Microscope à force atomique
AIBN	Azobisisobutyronitrile
BDS	Spectroscopie diélectrique à large bande
BHT	2,6-Bis(1,1-diméthyléthyl)-4-méthylphénol
BMIM	1-Butyl-3-méthylimidazolium
BOC	Tert-butoxycarbonyle
BP	Benzophénone
CMRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par le cobalt
CTA	Agent de transfert de chaîne
CuAAC	Copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition
<i>DC</i>	Conductivité ionique
Đ	Dispersité
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane
DADS	1,3-Bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetraméthyl-disiloxane
DBU	Diazabicycloundecene
DCC	Dicyclohexylcarbodiimide
DCM	Dichlorométhane
DIPEA	Di-isopropyléthylamine
DMA	Diméthyl acétamide
DMAP	4-Diméthylaminopyridine
DP	Degré de polymérisation
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
EBiB	Ethyl 2-bromoisobutyrate
EMIM	1-Ethyl-3-méthylimidazolium
HMTETA	1,1,4,7,10,1,0-Hexaméthyl-triéthylènetétramine
HOMP	2-Hydroxy-2-méthylpropiophénone
HRMS	Spectrométrie de masse haute résolution
ILs	Liquides Ioniques
LiTFSI	Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de lithium
MDA	4,4'-Diaminodiphénylméthane
MeOH	Méthanol
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
M_w	Masse molaire moyenne en poids
Na Asc.	Ascorbate de sodium
NBD	Norbornadiène
NHC	Carbène N-hétérocyclique
NMP	N-méthylpyrrolidone

NMRP	Polymérisation contrôlée par les nitroxydes
NTf₂⁻	Anion Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
ODA	4,4'-Diaminodiphényléther
OLED	Diode électroluminescente organique
P3HT	Poly-3-hexylthiophène
PDMS	Poly(diméthylsiloxane)
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PEG	Polyéthylène glycol
PEO	Poly(éthylène oxide)
PET	Polyéthylène téréphtalate
PILs	Poly(liquide ionique)s
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentaméthyl-diéthylène-triamine
PS	Polystyrène
PSS	Poly(styrène sulfonate)
QC	Quadricyclane
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer
S	Siemens
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
TBAT	Bromure de tétrabutylammonium
TBAT	Tris-((1-benzyl-1H-1,2,3-triazole-4-yl)méthyl)amine
TEG	Triéthylène glycol
TFA	Acide trifluoroacétique
TFSI⁻	Anion Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
THPTA	Tris-(hydroxy-propyltriazolylméthyl)amine
TIL	Liquides Ioniques à structure triazolium
TIPNO	<i>N</i> -tert-butyl- <i>N</i> -(2-méthyl-1-phénylpropyl)-O-(1-phényléthyl)hydroxylamine
TPIL	Poly(liquide ionique) à structure 1,2,3-triazolium
TPPB	Bromure de tétraphénylphosphonium
T_d	Température de dégradation
T_g	Température de transition vitreuse
T_m	Température de cristallisation
VTF	Vogel-Tammann-Fulcher

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Pour assurer son avenir et celui de la planète, l'humanité doit puiser son énergie à partir d'autres sources que le pétrole. Cette transition nécessaire vers les ressources renouvelables, qui fait actuellement l'objet de débats nationaux, ne s'opérera qu'à condition de parvenir à stocker différentes sources d'énergies alternatives. Un défi que les scientifiques tentent de relever de manière extrêmement active. C'est dans ce contexte que s'inscrit l'objectif de cette thèse qui sera principalement axée sur l'élaboration de types de nouveaux matériaux organiques qui pourraient contribuer au stockage de l'énergie.

Le soleil présente une source d'énergie renouvelable, abondante et bien distribuée dans le monde. Actuellement la voie photovoltaïque demeure une solution très efficace permettant la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Cependant, une autre filière photochimique basée sur la photo-isomérisation de structures organiques existe.

Parmi les réactions envisageables on peut citer l'isomérisation de valence du norbornadiène (NBD). Le principe de cette réaction repose sur une transformation du NBD sous irradiation UV en une nouvelle structure quadricyclane (QC) capable de stocker l'énergie solaire. Cette énergie emmagasinée peut être régénérée sous forme d'énergie thermique suite à un traitement catalytique ou calorifique.

D'autre part, le domaine de l'électrochimie offre de bonnes perspectives pour le stockage de l'énergie à travers les batteries ou les supercondensateurs. L'optimisation de leurs performances nécessite cependant une meilleure compréhension des mécanismes fondamentaux mis en œuvre. Dans ce contexte les poly(liquide ioniques)s (PILs) sont prometteurs pour l'élaboration d'une famille d'électrolytes solides ajustables pour ces dispositifs. En effet, la conductivité ionique et les stabilités thermique et chimique élevées des PILs présentent l'avantage d'améliorer considérablement la capacité de stockage électrochimique et ainsi la durée de vie des systèmes de stockage électrochimiques.

L'emploi des structures norbornadiènes et des liquides ioniques dans la synthèse de polymères nécessite bien évidemment des techniques de polymérisation devant être

simples et efficaces pour permettre l'obtention de tels matériaux avec de bons rendements. Depuis sa découverte et grâce à ses qualités inédites, la cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par le cuivre (I) (CuAAC) a largement contribué au développement de la chimie des polymères. Dans notre cas, l'utilisation de la CuAAC présente un choix judicieux pour l'obtention à terme des matériaux qui répondent aux propriétés ciblées. Nous nous proposons donc d'explorer cette réaction en tant qu'outil de polyaddition pour l'élaboration et la caractérisation de nouveaux polymères à structures norbonadiènes ou 1,2,3-triazoliums utilisables pour le stockage d'énergie alternatives.

Ce manuscrit est divisé en quatre parties principales qui détaillent les différents aspects de mes travaux de thèse.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique des différents travaux réalisés pour l'obtention de polymères incorporant des structures NBD ainsi que les stratégies de synthèse adoptées pour leur élaboration. Une deuxième partie de ce chapitre résume brièvement les synthèses et applications des poly(liquide ionique)s cationiques.

Le second chapitre traite de la synthèse d'une nouvelle famille de poly(1,2,3-triazole)s, comportant des structures NBD au sein de la chaîne polymère, préparés par polyaddition CuAAC de type AA+BB et qui implique la synthèse préalable de monomères dialcynes et diazotures. Les différentes caractérisations de ces polymères réalisées par RMN, SEC, DSC, ATG et UV-Visible seront décrites et discutées. La photoisomérisation du NBD en QC au sein des poly(1,2,3-triazole)s synthétisés sera abordée tout en étudiant l'influence des structures des monomères de départ sur les propriétés photochimiques des polymères correspondants.

Le troisième chapitre concerne le développement d'une voie de synthèse innovante de poly(liquide ionique)s à structures 1,2,3-triazoliums (TPILs) basée essentiellement sur la modification chimique post-polymérisation de précurseurs poly(1,2,3-triazole)s résultants d'une polyaddition par CuAAC de type AB+AB. Une étude détaillée sur les différentes relations structures/propriétés de cette série de TPILs sera exposée à partir de leurs caractérisations par RMN, DSC, ATG et BDS.

Le quatrième chapitre fait l'objet d'une nouvelle approche d'élaboration d'un de poly(1,2,3-triazolium) photoréticulable qui servira en tant que résine photosensible à

tonalité négative dans un procédé de photolithographie. La stratégie de synthèse d'un tel matériau est basée sur une réaction de quaternisation d'un poly(1,2,3-triazole) par un agent quaternisant fonctionnel possédant un groupement photoréticulable. Les surfaces patternées de ce polyélectrolyte seront analysées par différentes techniques (microscope optique, profilométrie et microscope à force atomique (AFM)) afin de mettre en évidence l'efficacité de cet électrolyte solide appliqué à la photolithographie.

Enfin, une partie expérimentale donne le détail des protocoles expérimentaux utilisés pour les différentes synthèses ainsi que les différentes techniques d'analyse employées pour la caractérisation des produits obtenus au cours de ce travail de thèse.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

I. Introduction	11
II. Les poly(norbornadiène)s NBD	12
1. Polymères à NBDs pendants.	13
2. Polymères comportant le NBD dans la chaîne principale	18
3. Autres applications	24
III. Les poly(liquide ionique)s PILs	24
1. Synthèse des PILs à structures cationiques pendantes	25
2. Synthèse des PILs à structures cationiques dans la chaîne principale	31
3. Propriétés et Applications	36
IV. Conclusion	42
V. Références bibliographiques	43

I. Introduction

Le stockage de l'énergie solaire dans un système moléculaire est possible. Plusieurs structures organiques peuvent le faire moyennant des transformations photochimiques réversibles. L'isomérisation du stilbène, des composés azoïques ou des complexes à base de fulvalène ne sont que des exemples parmi d'autres. Dans ce cadre, l'interconversion photochimique du norbornadiène (NBD) en quadricyclane (QC) constitue un axe de recherche potentiel dans le domaine du stockage et de la conversion de l'énergie solaire.

Sous irradiation UV, le NBD subit une cycloaddition [2+2] intramoléculaire en donnant le QC. Ce dernier, de structure métastable, fortement tendue et de niveau énergétique élevé peut stocker jusqu'à 90 kJ/mol. Un traitement catalytique ou un "amorçage" calorifique permettent facilement la transformation inverse (QC → NBD) en restituant l'énergie emmagasinée sous forme d'énergie thermique (Schéma 1).

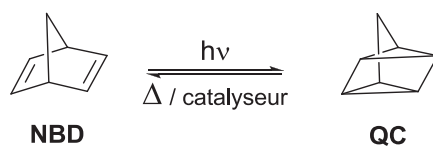


Schéma 1 : Équilibre d'isomérisation réversible du norbornadiène en quadricyclane

Cette interconversion photochimique a été largement discutée et l'élaboration de matériaux renfermant ces structures, pouvant stocker de l'énergie solaire, a également fait l'objet de nombreuses publications. Des polymères à base de NBD peuvent être synthétisés par différents modes de polymérisation au cours desquels cette structure est introduite soit dans la chaîne principale soit sous forme d'un groupement pendent. Ces méthodes seront décrites dans la première partie de ce chapitre bibliographique.

Dans un autre contexte, l'engouement pour les liquides ioniques (ILs) ne cesse d'augmenter. Ceci est principalement dû à leurs propriétés particulières (stabilité et conductivité ionique élevées) qui au cours de ces dernières années leur ont permis d'être exploités entre autres dans la science des polymères. L'association des propriétés des liquides ioniques aux propriétés spécifiques de certains polymères conduisent à des poly(liquide ionique)s présentant comme avantage principal d'être facilement mis en œuvre

par rapport à l'état liquide des ILs. Ces matériaux innovants peuvent être exploités dans différents domaines d'applications notamment dans le domaine du stockage d'énergie.

Dans cette synthèse bibliographique, nous rapporterons dans une première partie les stratégies de synthèse et les propriétés photochimiques de matériaux à structures NBD évoqués dans la littérature. Dans la deuxième partie, nous nous intéresserons à la synthèse et aux applications des poly(liquide ioniques)s (PILs).

II. Les poly(norbornadiène)s NBD

L'isomérisation du NBD sous l'effet des rayonnements solaires nécessite l'absorption de l'énergie photochimique pour pouvoir la stocker sous une forme métastable (QC) prête à la restituer par un traitement catalytique ou un amorçage thermique.^[1-5] Cependant le NBD n'absorbe qu'à des longueurs d'ondes relativement basses ($\lambda < 250\text{nm}$). Sa photosensibilisation est alors nécessaire afin de déplacer sa bande d'absorption vers des longueurs d'ondes proches du visible. Différents agents photosensibilisateurs ont été mis au profit de cette conversion NBD/QC. Le rôle du sensibilisateur est de transférer son énergie, après excitation, au NBD afin qu'il puisse s'isomériser en sa forme QC. Ces agents peuvent être soit à base de polymères photosensibles^[6,7] ou à base de métaux ou de complexes de métaux.^[8-12] Une autre méthode conventionnellement employée pour ce système est l'introduction de groupements chromophores dans la structure du NBD pour engendrer une photosensibilisation à la lumière solaire.^[1,13-21] Cette fonctionnalisation est à la base de développement de nombreux monomères NBD. Une large gamme de matériaux à structures NBD a été alors mise au point et dont les propriétés photochimiques varient d'un polymère à un autre.

Dubonosov et al. ont rassemblé, dans deux revues publiées respectivement en 1991 et en 2002, les différents travaux qui traitent de l'isomérisation du NBD soit dans des structures moléculaires ou macromoléculaires à des fins de stockage et de conversion de l'énergie solaire.^[1,22] Nous nous focaliserons dans cette partie à présenter un état de l'art de matériaux synthétisés à ce jour par différents modes de polymérisation et porteurs dans leurs chaînes principales et/ou latérales de structures NBD.

1. Polymères à NBDs pendants

L'obtention de telles structures a été réalisée par différentes voies. La modification post-polymérisation de polymères commerciaux ou synthétisés demeure la méthode la plus exploitée.^[23-30]

En 1989, Sahara et al.^[23] ont essayé, dans une première tentative, d'obtenir des polymères à NBDs pendants **1-3** via une cycloaddition de Diels-Alder entre le cyclopentadiène et des dérivés de poly(styrène)s porteurs de groupements propinoates (Schéma 2). Cette voie s'est avérée inefficace car elle conduisait à des polymères totalement insolubles dans la plupart des solvants organiques usuels d'une part et obtenus avec des rendements relativement faibles d'autre part. De plus, la cycloaddition entre le phénylpropinoate et le cyclopentadiène n'était pas possible (polymère **3**).

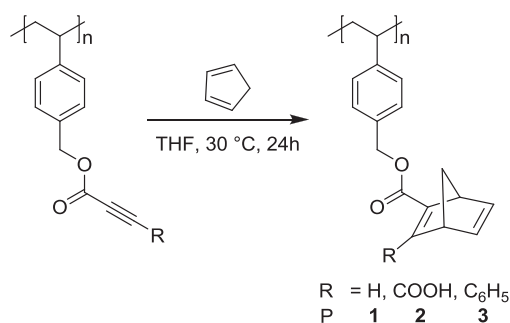


Schéma 2 : Synthèse de polystyrène à NBDs pendants par cycloaddition de Diels-Alder de dérivés de poly(styrène)s porteurs de groupements propinoates et le cyclopentadiène.^[23]

Au vu de ces résultats, la même équipe a exploré une autre voie consistant en une substitution nucléophile du chlorure du poly(para-chlorométhyl)styrène par le sel potassique de l'acide 2,5-norbornadiène-2-carboxylique **4**, l'acide 2,5-norbornadiène-2,3-dicarboxylique **5** ou de l'acide 3-phényl-2,5-norbornadiène-2-carboxylique **6** en présence d'un catalyseur de transfert de phase (Schéma 3).

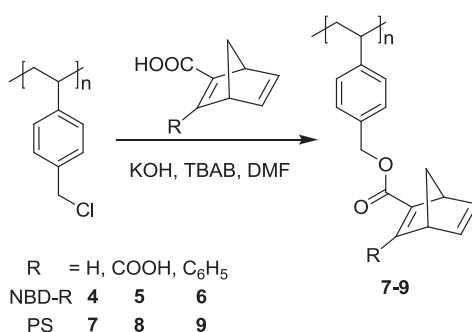


Schéma 3 : Substitution nucléophile du chlorure du poly(para-chlorométhyl)styrène par divers carboxylate-NBDs

Cette deuxième voie a donné de meilleurs résultats. Elle a permis l'obtention de polymères à NBDs pendants avec des degrés de substitutions respectifs de 80,7 ; 84,4 et 92,9 % mol pour les polymères **7**, **8** et **9**. Les poly(NBD)s obtenus sont solubles dans la plupart des solvants organiques usuels permettant ainsi leur utilisation ultérieure dans l'étude photochimique.

L'étude de photoisomérisation des polymères **8** et **9** réalisée par spectroscopie UV-visible est conduite sur des films irradiés par une lampe à mercure (250 W). Les résultats obtenus montrent que le polymère **9** présente une réactivité photochimique plus importante que celle du **8**. La faible réactivité de ce dernier pouvait être améliorée par l'ajout d'agents photosensibilisateurs à base de benzophénone.

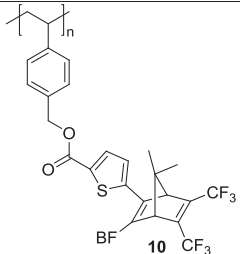
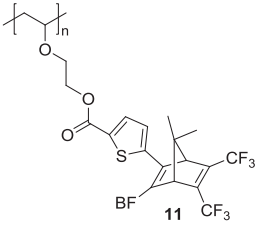
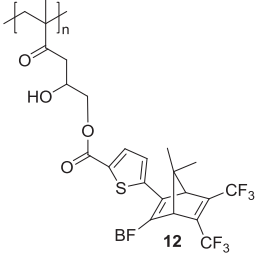
Par ailleurs, la reconversion du QC en NBD au sein du polymère **9** n'est possible qu'en faisant intervenir un catalyseur à base de cobalt (II) permettant de libérer une quantité d'énergie de l'ordre de 85 kJ/mol (déterminée par DSC d'un film de ce polymère irradié).

En 2003, Nagai et al.^[29] ont décrit la synthèse de polymères à NBDs pendants par greffage d'un dérivé de NBD fluoré et porteur d'un thiophène d'une part et d'un groupement benzofuryle d'autre part (le 2-(Benzofuran-2-yl)-7,7-diméthyl-3-(thiophène-2-yl)-5,6-bis(trifluorométhyl)-2,5-norbornadiène). Ce composé, préalablement synthétisé, est ensuite greffé au poly(p-chlorométhyl)styrène, au poly(glycidyl méthacrylate) et au poly(2-chloroéthoxyvinyl éther). Dans le Tableau 1, nous consignons les conditions de synthèse de ces 3 polymères **10-12** ainsi que les constantes de vitesse apparentes de leur transformation photochimique sous irradiations en solution dans le THF.

Les auteurs ont noté que le taux de greffage des NBDs était de 100 % mol pour les polymères **10** et **12** et de l'ordre de 93 % mol pour le polymère **11**. L'analyse spectroscopique réalisée par UV-visible a montré que ces poly(NBD)s avaient tous une bande d'absorption assez élevée dans le domaine du visible ($\lambda_{\text{max}} = 407 \text{ nm}$). Ceci est attribuable aux groupements thiophènes et fluors fortement chromophores présents dans la structure du NBD. La photoisomérisation de ces polymères en solution a montré que la conversion NBD→QC suit une loi cinétique du premier ordre. La photoréactivité du NBD varie d'un polymère à l'autre. Comme le montre le Tableau 1, la constante de vitesse la plus élevée est observée dans le cas du polymère **12**. Ces auteurs ont rapporté que ce résultat est prévisible à cause de la présence des groupements hydroxyles qui confèrent une flexibilité aux chaînes du polymère et par conséquent, facilite le réarrangement structural du NBD en QC lors de

l'irradiation. Enfin, il a été déduit que le système NBD/QC du poly(NBD) **12** présente une résistance élevée observée au cours des cycles d'interconversion et qui est due essentiellement aux atomes de fluors.

Tableau 1 : Les poly(NBD)s pendants synthétisés par Nagai et al. ^[29]

Polymères	Conditions expérimentales	k_{ap} (s ⁻¹) ^{a,b}
 <i>BF = 2-benzofuryl</i>	KOH (1 eq)/TBAB (0,1eq) DMF, 80 °C, 48 h	0,65
 <i>BF = 2-benzofuryl</i>	K ₂ CO ₃ (3 eq), TBAB (1eq) DMF, 90 °C, 72 h	0,63
 <i>BF = 2-benzofuryl</i>	TBAB (0,1eq) DMF-i-PrOH (20:1), 80 °C, 48 h	0,83

(a): irradiations avec une lampe Xe 500 W

(b) échantillons en solution dans le THF à 5.10⁻⁵ mol.L⁻¹

La deuxième variante d'obtention de polymères à NBDs pendants consiste en une polymérisation cationique ou radicalaire de monomères vinyliques porteurs de NBD.

Nishikubo et al. ^[31] ont synthétisé un monomère vinylique à base de NBD qui a été ensuite polymérisé à froid (-40 °C) dans le dichlorométhane en présence d'un catalyseur à base de borane (BF₃O(C₂H₅)₂) pendant 3 h afin d'obtenir le polyvinyle **13** (Schéma 4). À leur tour Cao et al. ^[32] se sont intéressés à la synthèse d'un monomère vinylique ayant à la fois les structures carbazole et NBD. Ce composé a été ensuite polymérisé par voie radicalaire

conventionnelle dans le THF et en présence d'AIBN. Après 72 h ils ont pu isoler le polyvinyle **14** (Schéma 4).

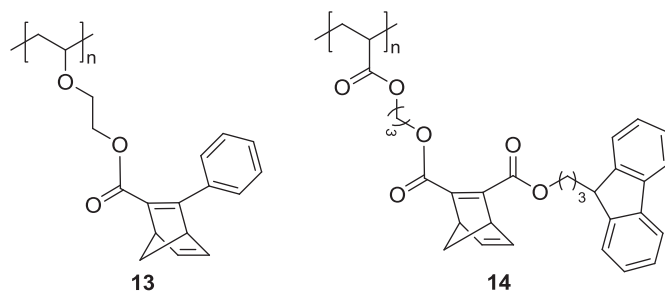


Schéma 4 : Polyvinyles à NBD pendants obtenus par polymérisation cationique (13) ou radicalaire conventionnelle (14).

Dans ces deux travaux, il a été mentionné qu'à la fin de la polymérisation aucun gel n'a été formé. Les polymères ont pu être isolés par précipitation soit dans le méthanol (**13**) soit dans l'éther de pétrole (**14**). Ils ont montré aussi une photo-réactivité élevée leur permettant de se convertir en leurs homologues quadricyclaniques.

Une troisième approche permettant d'élaborer des polymères à NBD pendants a été développée par l'équipe Nishikubo.^[33] Il s'agit d'une polyaddition, conduite en milieu basique, d'une variété de dérivés d'époxydes porteurs de la structure NBD avec différents anhydrides carboxyliques (Schéma 5).

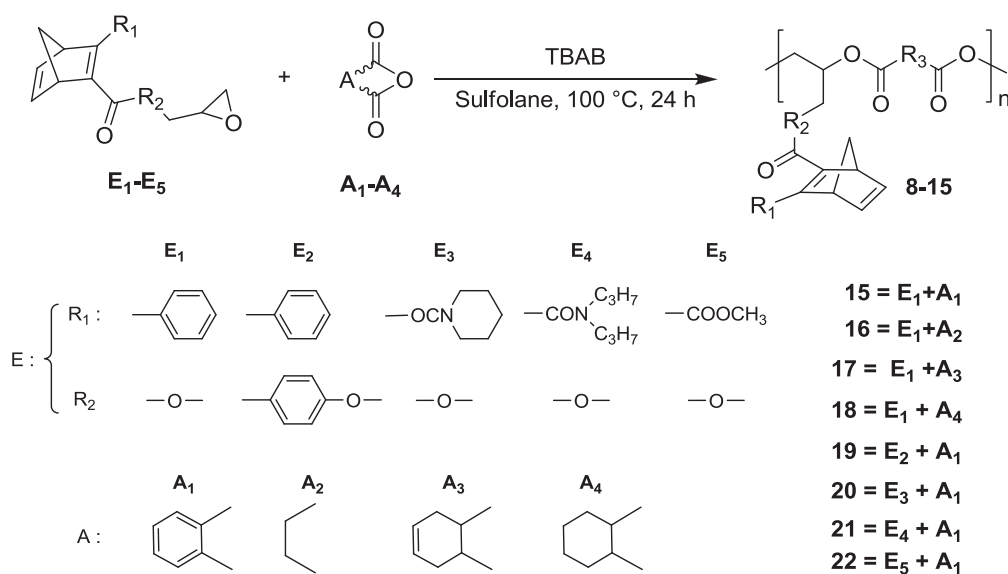


Schéma 5 : Synthèse de polyesters à NBD pendants par polyaddition d'esters glycidiques avec divers anhydrides carboxyliques.

Les polymères **15-22** ont été caractérisés par RMN, IR, SEC, DSC et UV-visible. Les analyses par RMN et IR ont confirmé la présence de tous les signaux ainsi que toutes les fonctions relatives aux structures des polymères résultants. Les masses molaires sont comprises entre 11.000 et 33.000 g/mol avec une dispersité variant de 1,1 à 2,1. Les résultats obtenus par DSC (T_g) et UV-vis (λ_{\max} et $k_{ap.}$) sont indiqués dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Analyses DSC et UV-visibles des poly(NBD)s 8-15 synthétisés par Nishikubo.^[33]

Polymères	15	16	17	18	19	20	21	22
T_g (°C)	62	45	64	62	93	65	50	57
$k_{ap.}$ (10^3 s ⁻¹) (film (λ_{\max} (nm)))	5,6 (295)	6,2 (280)	6,9 (295)	6,0 (300)	15,3 (330)	0,07 (265)	0,08 (265)	0,29 (250)
$k_{ap.}$ (10^3 s ⁻¹) (THF(λ_{\max} (nm)))	5,8 (300)	6,5 (300)	6,8 (300)	6,1 (300)	25,5 (330)	0,08 (270)	0,08 (270)	0,35 (260)

L'étude des propriétés photochimiques de ces polymères en solution ou sous forme de films, montre une conversion complète des motifs NBD en QC uniquement pour les polymères **15-19**. Dans le cas des polymères **20-22**, il a été noté une quantité résiduelle de NBD même pour des temps d'irradiation relativement longs. Cette différence semble être fortement dépendante de la nature chimique du substituant R_1 de la double liaison du NBD (Schéma 5). En effet, le phényle présent dans les polymères **15-19** semble assister considérablement leur photoréactivité. En revanche, les fonctions amides présentes dans les polymères **20** et **21** ou la jonction ester du polymère **22** empêcheraient en partie cette interconversion.

Ces résultats sont en corrélation avec les constantes de vitesses de photo-isomérisation déterminées à partir des données spectrales (Tableau 2). Le polymère **19**, qui présente une structure très riche en noyaux aromatiques possède la conversion la plus élevée et la plus rapide que les autres polymères étudiés. Il a été observé également que d'une manière générale, les constantes de vitesses des échantillons sous forme de films sont inférieures à celles obtenues avec des échantillons en solution. Ceci est surtout noté pour le polymère **19**. Ceci est probablement dû à la mobilité des chaînes qui serait plus importante pour des polymères en solution et faciliterait ainsi le réarrangement du NBD en QC.

Un peu plus tard la même équipe a exploré la synthèse d'une autre série de copolyesters à NBD pendants par la même technique de polymérisation. Les auteurs ont

rapporté que l'introduction de groupements chromophores à base de benzophénone dans la chaîne principale de ces polymères permet d'augmenter efficacement la photoconversion du NBD en QC.^[34]

2. Polymères comportant le NBD dans la chaîne principale

Généralement, la synthèse de polymères comportant le NBD dans la chaîne principale est basée sur une polycondensation ou polyaddition. L'étape de préparation des monomères NBD est une étape clé. Elle consiste en une cycloaddition de Diels-Alder entre le cyclopentadiène et un alcyne activé. Selon la nature des substituants présents sur cet alcyne, une fonctionnalisation du norbornadiène résultant est possible et permettra l'obtention d'une variété de monomères à différentes structures chimiques.

Dans ce contexte, Nishikubo et al.^[35,36] ont préparé une série de monomères ayant deux motifs NBD séparés par une structure aromatique ou aliphatique. La polyaddition de ces monomères avec un bis-époxyde à base de bisphénol A a été réalisée dans la NMP à 100°C pendant 12h et en présence de TBAB comme agent de transfert de phase (Schéma 6).

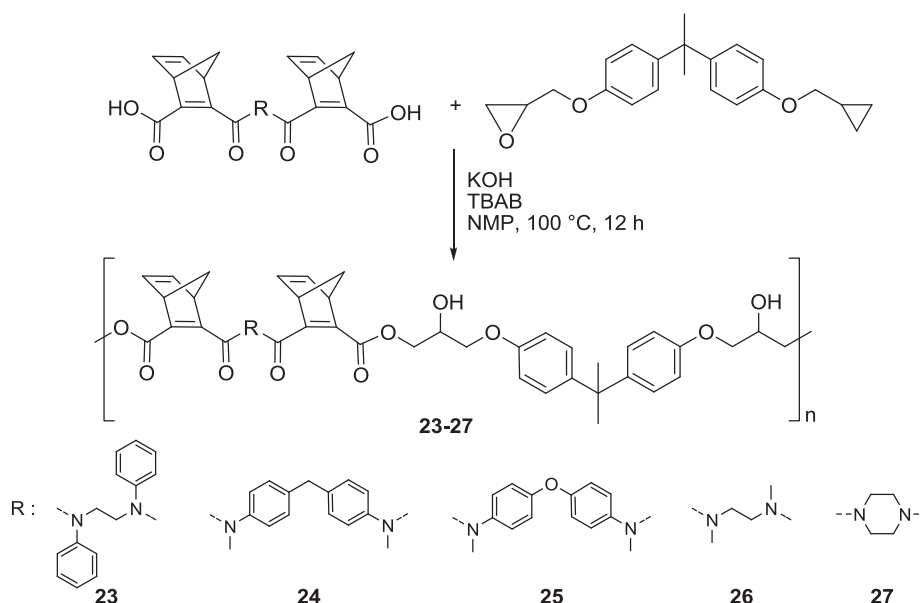


Schéma 6 : Poly(ester-amide)s synthétisés par Nishikubo et al.^[35]

Les poly(ester-amide)s obtenus possèdent des masses molaires élevées comprises entre 37.000 et 69.800 g/mol et une dispersité D comprise entre 1,71 et 2,45.

L'étude de la photoisomérisation de ces polymères a été réalisée à l'aide d'échantillons sous forme de films préparés avec deux types d'agents photosensibilisateurs utilisés à 15%mol: la 4-(N,N-diméthyl-amino)benzophénone et la 4,4'-bis(N,N-diéthylamino)benzophénone. Les auteurs ont noté une augmentation importante de leurs photoréactivités permettant ainsi le stockage énergétique de 90 kJ/mol.

Il convient également de mentionner un autre travail publié par Nagai et al. en 2001^[37] portant sur la synthèse de polyesters ayant dans l'unité de récurrence un ou deux motifs NBD (totalement substitués). La polyaddition ayant lieu dans la NMP à 100 °C et en présence de TBAB d'un monomère bis-époxyde-NBD avec divers diacides renfermant (ou pas) de NBD a permis d'obtenir après 12 h les polyesters **21-24** (Schéma 7).

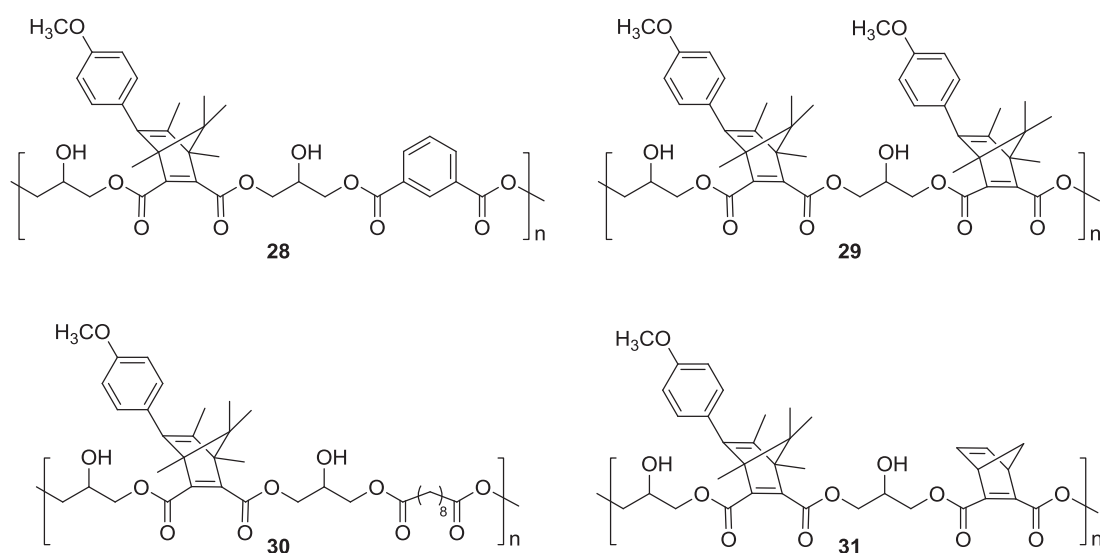


Schéma 7 : Les poly(NBD)s mis au point par Nagai et al.^[37]

Ces différentes structures ont été identifiées par RMN ¹H et IR. Les analyses par SEC ont montré des masses molaires égales à 16.800, 15.500, 8.800 et 7.900 g/mol correspondant respectivement aux polymères **28**, **29**, **30** et **31**. Les faibles masses molaires correspondant aux polymères **29** et **31** sont dues à l'encombrement stérique provoqué par les deux structures bicycliques NBD empêchant l'approche des cycles époxydes par les carboxylates et limitant ainsi la croissance des chaînes.

L'irradiation photochimique de ces polymères a été réalisée à l'aide d'échantillons en solution dans le THF ou sous forme de films. Contrairement à ce qui a été noté par l'équipe de Nishikubo,^[33] la photoconversion de films est plus importante dans ce cas. De plus, la

conversion du polymère **29** est plus rapide que celle de son homologue **31**. Ceci a été attribué au degré de substitution des deux structures NBD dans le polymère **29** ce qui a permis d'améliorer la photoréactivité du NBD.

Dans le même esprit, il a été noté, lors de l'élaboration de polyesters de même type que la substitution du squelette NBD par des groupements alkyles ou aryles permet d'augmenter la durée de vie du système NBD/QC pendant les cycles répétitifs de leur inter-conversion.^[38] Ceci est engendré par l'effet stérique que provoquent ces groupements qui peuvent inhiber l'interaction entre les entités NBD et QC conduisant à l'apparition de produits secondaires.

En 2007, Ono et al. ont mis au point une nouvelle approche permettant d'obtenir des polymères **32-34** renfermant à la fois des NBDs pendants et dans leur chaîne principale (Schéma 8).^[39]

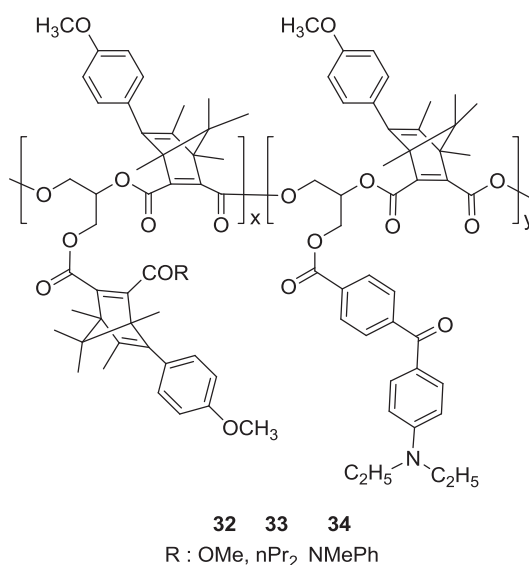


Schéma 8 : Co-poly(ester)s à NBDs pendants et dans la chaîne principale mis au point par Ono et al.^[39]

Ce polymère a été obtenu par copolymérisation par ouverture de cycle de dérivés d'esters glycidiques ayant des groupements benzophénones et NBD pentaméthylés avec des anhydride-NBDs en présence du bromure de tétraphénylphosphonium (TPPB) comme catalyseur. Les masses molaires de ces polyesters avoisinent les 4.000 g/mol.

Ces matériaux nouvellement synthétisés se convertissent aisément en leurs homologues QC sous irradiations UV quand ils sont en solution dans le THF ou sous forme de films. Les auteurs ont également montré que la cinétique de photo-isomérisation de ces polymères est

plus rapide que celle des polymères où les groupements chromophores sont absents. De plus, le cycle répétitif d'inter-conversion NBD/QC est durable dans le temps. La dégradation des NBDs de ces polymères n'atteint que 15 à 30% après plus de 50 cycles d'inter-conversion.

On peut citer également d'autres polyamides linéaires renfermant dans leur chaîne principale le NBD.^[29,40,41] Ces derniers sont généralement préparés par condensation de diacide-NBDs avec des diamines. Parmi ceux-ci Nagai et al.^[29] ont synthétisé un polyamide photosensible par polycondensation du cyclohexane-1,4-diamine **36** avec un bis(4-nitrophenyl) ester à base de NBD dithiophényle **35** (Schéma 9).

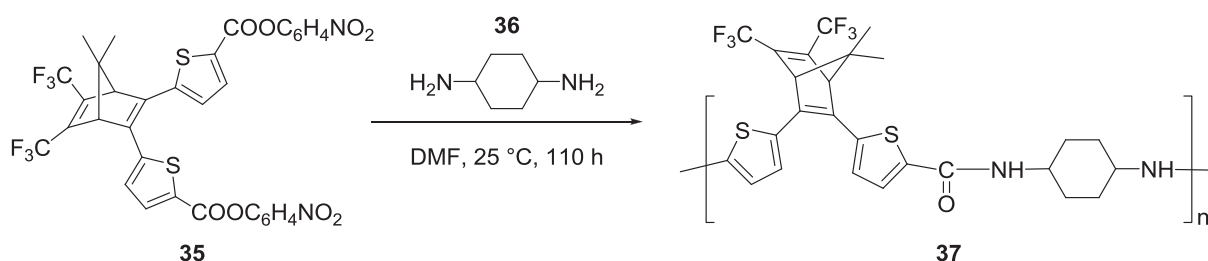


Schéma 9 : synthèse d'un polyamide à base de NBD fluoré dithiophényle selon Nagai et al.^[29]

Le polyamide **37** obtenu possède une masse molaire de 17.800 g/mol. Il a été rapporté que ce polymère est doué d'une photosensibilité élevée. La présence des structures thiophènes dans l'unité de récurrence a permis le déplacement de la bande d'absorption du NBD vers une région très proche du visible (385 nm).

Plus récemment, Ben Romdhane et al.^[19] ont étudié la synthèse de quatre modèles de norbornadiènes 1,2,3,4,5-pentaméthylés contenant des fonctions imides, bis-imides et diamides. L'isomérisation photochimique de ces modèles en solution, réalisée sous irradiations solaires, a montré que les structures NBD pentaméthylés subissent une transformation quantitative, rapide et selon une cinétique de premier ordre. Au vu de ces résultats, la même équipe s'est intéressée par la suite à développer une nouvelle variante de polyamides^[41] et de polyimides^[42] à base de NBD pentaméthylés destinés pour le stockage de l'énergie solaire.

La préparation des polyimides a eu lieu par polycondensation en deux étapes d'un dianhydride à deux motifs NBD pentaméthylés avec diverses diamines aromatiques (schéma

10). Les poly(imide)s **38-41** possèdent des masses molaires allant de 19.300 jusqu'à 34.200 g/mol avec une dispersité comprise entre 1,54 et 2,37.

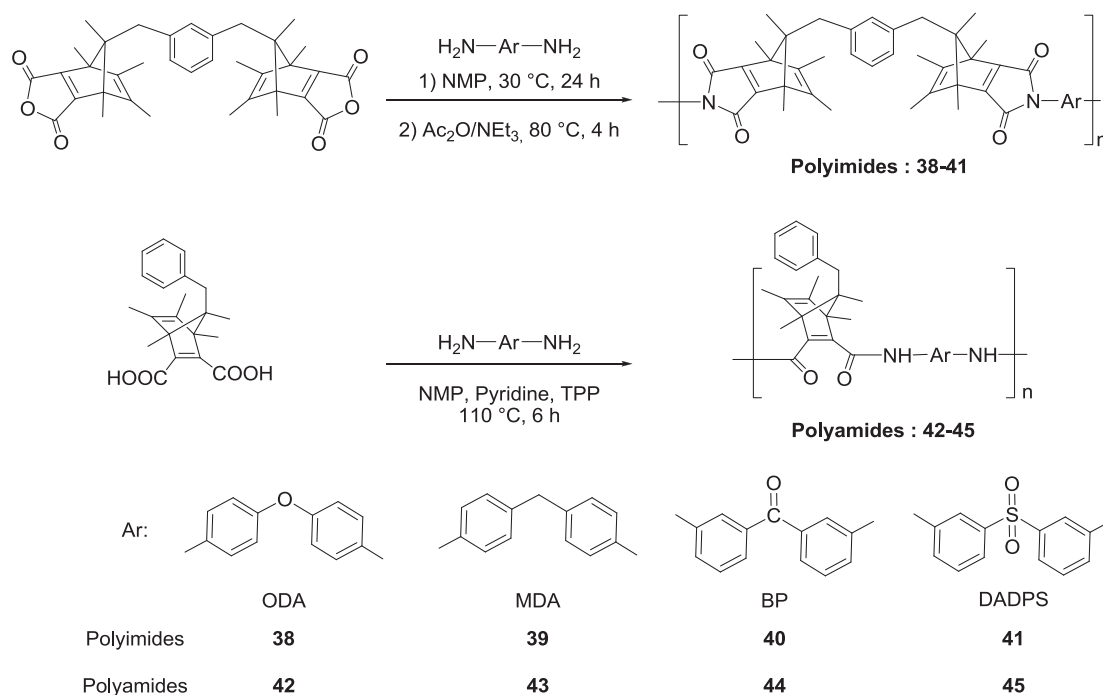


Schéma 10 : Poly(imide-NBD)s et polyamides aromatiques élaborés par Ben Romdhane et al.^[41,42]

Quant aux polyamides **42-45**, ils ont été préparés par polycondensation de Yamazaki d'un diacide mono-NBD pentaméthylé avec les mêmes diamines (Schéma 10). Les masses molaires obtenues sont de l'ordre de 12.000 g.mol⁻¹ et une dispersité comprise entre 1,92 et 2,20. Les deux familles de polymères présentent une très bonne solubilité dans tous les solvants organiques (THF, CHCl₃, CH₂Cl₂, DMSO, DMF). Les analyses réalisées par DSC ont montré que tous ces polymères ont un caractère totalement amorphe avec de faibles T_g observées dans le cas des polyamides ($150 < T_g \text{ 38-41} < 195^\circ\text{C}$ et $68 < T_g \text{ 42-45} < 83^\circ\text{C}$). D'autre part, il a été signalé que la stabilité thermique de tous les polymères est régie essentiellement par la structure chimique du NBD. Les températures correspondant à une perte de 10% en masse déterminées par ATG (T_{d10}) se situent entre 290 et 314 °C pour les polyimides et entre 175 et 255 °C pour les polyamides.

L'étude des propriétés chimiques de ces deux séries de polymères a été réalisée en solution et sous forme de films sous irradiation solaire. Les résultats ont révélé que la photoconversion du NBD en QC au sein des unités monomères se produit sélectivement avec un taux supérieur à 90%. Les constantes de vitesses obtenues ont montré que le

processus de photoisomérisation dépend essentiellement de la nature de la diamine utilisée. Cette constante de vitesse augmente dans les deux séries selon l'ordre suivant : $k_{app} \text{ ODA} < k_{app} \text{ BP} < k_{app} \text{ DADPS} < k_{app} \text{ MDA}$ (Schéma 10). Lors de cette étude, les auteurs ont montré que le polymère contenant la benzophénone (BP), connue comme un bon groupement chromophore ne donne pas les meilleurs résultats. C'est plutôt la 4,4'-diaminodiphénylméthyl (MDA) qui a permis de mieux photosensibiliser les polymères **41** et **45** qui la contiennent. Il a été, également, noté que la transformation du NBD en QC était plus rapide dans le cas des polyamides que dans le cas des polyimides. Pour augmenter la photoréactivité de ces derniers, les auteurs ont préparé une nouvelle série de co-polyimides à partir du bis-anhydride utilisé dans la préparation des polymères **38-41** et un mélange variable d'ODA et d'une diamine à enchainement siloxane (DADS pour 1,3-bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane) (Schéma 11).^[42]

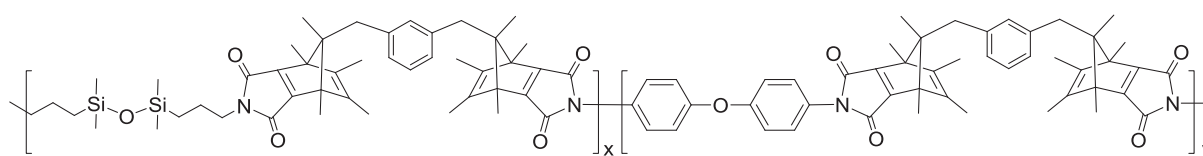


Schéma 11 : Structure d'un co-poly(imide-NBD) préparé avec un mélange variable d'ODA et de DADS.^[42]

L'intérêt de l'emploi de la DADS est d'augmenter la flexibilité des polyimides **38-41**. Ceci a été confirmée par les faibles valeurs de T_g obtenues ($82^\circ\text{C} < T_{g \text{ copolyimides}} < 115^\circ\text{C}$). Outre la diminution des transitions vitreuses, les copolyimides suivent un processus de photoconversion plus rapide que les homopolyimides **25-28**. Ceci pourrait être expliqué par l'augmentation de la flexibilité de la chaîne engendrée par la structure DADS qui faciliterait la conversion des NBD.

L'énergie emmagasinée par ces polymères a été quantifiée par analyse DSC d'échantillons de films irradiés. Les valeurs déterminées sont de l'ordre de 83 KJ/mol pour les polyimides **38-41**, de 90 KJ/mol pour les polyamides **42-45** et de 94 KJ/mol pour les copolyimides. L'introduction des chaînes siloxanes a permis d'améliorer considérablement la photoréactivité du NBD et d'augmenter la quantité d'énergie stockée.

3. Autres applications

L'isomérisation photochimique du système moléculaire NBD/QC a été également étudiée comme une nouvelle alternative dans le domaine d'optoélectronique. L'irradiation photochimique de poly(NBD) sous forme de films provoque aussi un changement de l'indice de réfraction des surfaces après irradiation. Cette propriété optique permet à de tels matériaux d'être intégrés dans des guides optiques utilisables pour le stockage des données sur différents supports électroniques.^[30,43]

Par ailleurs, il a été démontré que le norbornadiène pourrait avoir d'autres propriétés photochromiques et cristallines suite à la substitution de ses doubles liaisons éthyléniques par des groupements bien appropriés.^[21, 44-46]

III. Les poly(liquide ionique)s PILs

Les poly(liquide ionique)s PILs sont des polyélectrolytes particuliers qui possèdent dans leur unité de répétition des cations et des anions. Il existe une multitude de combinaisons de cations et d'anions pouvant composer ces PILs. Les cations sont généralement composés d'au moins un hétéroatome comme l'azote ou le phosphore (Schéma 12).

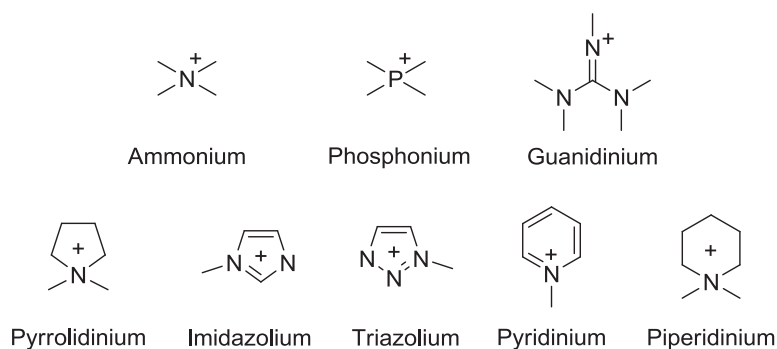


Schéma 12 : Différentes structures cationiques.

La formation de ces cations nécessite généralement une étape de quaternisation. Elle se produit entre un groupement quaternisable et un dérivé halogéné. Cette réaction permet l'introduction d'une nouvelle chaîne latérale et la formation de l'anion halogénure. Cette transformation est souvent suivie par une métathèse anionique permettant de remplacer l'anion halogénure par un autre anion possédant des propriétés différentes.

Les structures des PILs peuvent être envisagées de différentes manières selon la nature et l'emplacement de ces cations et des anions dans les chaînes polymères :

- Polymères à chaînes cationiques avec des contre-anions libres (Schéma 13-a)
- Polymères à chaînes anioniques avec des contre-cations libres (Schéma 13-b)
- Polymères appelés "zwitterions" constitués par des chaînes renfermant les deux ions à la fois. (Schéma 13-c)

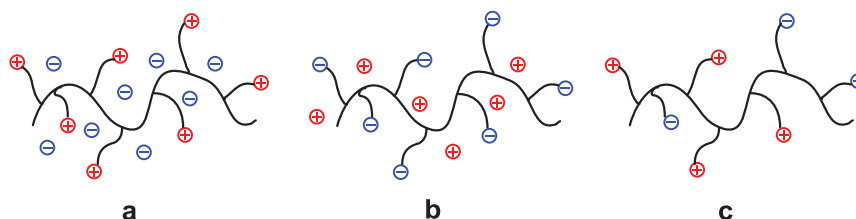


Schéma 13 : Structures possibles des poly(liquides ioniques).

L'élaboration des PILs avec de structures variées a été largement explorée. Trois revues récentes recensent tous les travaux portant sur la synthèse et la caractérisation de ces matériaux.^[47-49] En ce qui nous concerne, nous nous limiterons au cas des polymères à chaînes cationiques avec des contre-anions libres. Ces PILs ont fait l'objet à eux seuls d'un nombre considérable de publications. Ils peuvent présenter des structures cationiques appartenant soit à la chaîne principale soit aux chaînes latérales (structures pendantes).

1. Synthèse des PILs à structures cationiques pendantes

Afin de donner un aperçu bibliographique sur l'ensemble de ces matériaux à structures cationiques pendantes, nous procéderons dans ce qui suit à la présentation de ces travaux selon la nature et le groupe fonctionnel des monomères mis en jeu.

Monomères vinyliques

Une série de PILs linéaires à base d'imidazolium, pyridinium et triazolium ont été synthétisés à partir de monomères vinyliques par polymérisation radicalaire conventionnelle en présence d'AIBN. Ces monomères vinyliques cationiques sont obtenus par quaternisation de leurs homologues neutres.

Les premiers PILs à base de N-vinylimidazolium ont été élaborés en 1973 par l'équipe de Salamone et al.^[50] par polymérisation radicalaire conventionnelle en milieu aqueux de l'iodure du 3-méthyl ou 3-hexylvinylimidazolium préparés au préalable (schéma 14, PILs **46**

et **47**). La solubilité de ces PILs dépend de la longueur de la chaîne alkyle introduite. Le PIL **46** est bien soluble dans l'eau, alors que le **47** possède une solubilité limitée en milieu aqueux à cause du caractère hydrophobe du groupement hexyle.

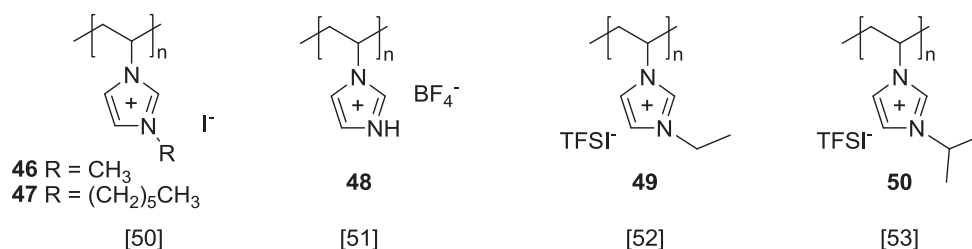


Schéma 14 : Différents PILs obtenus à partir de monomères N-vinylimidazoliums.

En 2000, Ohno et al. ont étudié les propriétés de conductivités ioniques d'un PIL à base d'un N-vinylimidazolium (Schéma 14, PIL **48**) préparé par polymérisation radicalaire conventionnelle.^[51] La valeur de son σ_{DC} mesurée à 30 °C est égale à $2,0 \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ est très faible par rapport à son précurseur monomère IL ($\sigma_{DC} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 30 °C). Cette diminution de conductivité ionique est due à la réduction de la mobilité des ions au sein du polymère.

Le même mode de polymérisation a été appliquée par Vygodski et al.^[52] pour l'obtention du PIL **49** à groupement éthyle et par Taton et al.^[53] pour la préparation de son homologue **50** mais à groupement isopropyle (Schéma 14).

L'équipe de Taton a présenté dans ce cadre une étude de solubilité du PIL **50** associé à des contre ions bromures Br⁻ ou à des anions TFSI⁻ après une réaction de métathèse anionique. Lors de cette étude, il a été rapporté que la solubilité des deux types de PILs diffère avec la nature des solvants organiques. Cette différence est étroitement liée à la nature du contre anion. Le PIL en Br⁻ est soluble dans des solvants polaires protiques comme l'eau, le méthanol et l'éthanol alors que son homologue en TFSI⁻ l'est plutôt dans des solvants polaires aprotiques tels que l'acétone, le chloroforme et une solubilité partielle dans le THF. Les propriétés de solubilité du PIL-TFSI **50** sont intéressantes car elles lui permettent d'être utilisé en organocatalyse.

Monomères styréniques

Des ILs styréniques ont été polymérisés de différentes manières. Shen et al.^[54] ont réalisé la synthèse d'un polystyrène à fonctions imidazolium **51** par ATRP (Polymérisation Radicalaire

par Transfert d'Atome) dans le butyronitrile à 90°C et en présence du système catalytique CuBr/HMTETA (Hexaméthyl-triéthylènetétramine) et du 2-bromoisobutyrate d'éthyle (EBiB) comme amorceur (Schéma 15). Ces conditions ont permis d'atteindre des conversions supérieures à 70% et des PILs de dispersité $D < 1,3$. Ces derniers possèdent aussi de bonnes propriétés thermiques et des T_g avoisinant les 84°C.

Lors de cette étude, il a été montré que l'ATRP est une technique efficace pour la préparation de PILs à base de monomères styréniques chargés, mais aucune information sur les propriétés de conductivité ioniques n'a été rapportée. Ces auteurs ont seulement signalé que le PIL **51** possède une capacité élevée d'absorption du CO₂.

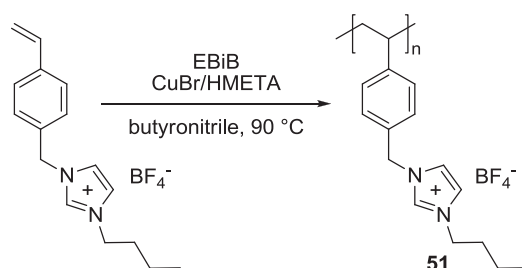


Schéma 15 : Synthèse du PIL **51 à partir d'un styrène fonctionnalisé imidazolium par ATRP.**

Shen et al. ont décrit à leur tour la synthèse d'un polystyrène à base de tétralkylammonium **52** utilisé aussi pour l'absorption du CO₂ (Schéma 16).^[55] Plus récemment Grinstaff et al ont réussi à mettre au point un PS à base de phosphonium **53** associé à un PE en C₁₇ α -fonctionnalisé par un carboxylate. Le matériau solide formé possède de bonnes propriétés mécaniques.^[56] Dans les deux cas, les PILs **52** et **53** sont obtenus par polymérisation radicalaire conventionnelle.

En ce qui concerne, les polymères ayant dans leurs chaînes des structures cationiques à base de pyridinium, on peut citer les travaux de Mecerreyes et al.^[57] ainsi que Lu et al.^[58] Le PIL **54** est obtenu par réaction entre le 4-vinylpyridine et le bromure d'éthyle à température ambiante. Après 16 h de réaction un précipité solide correspondant au PIL **54** est récupéré (Schéma 16).^[57]

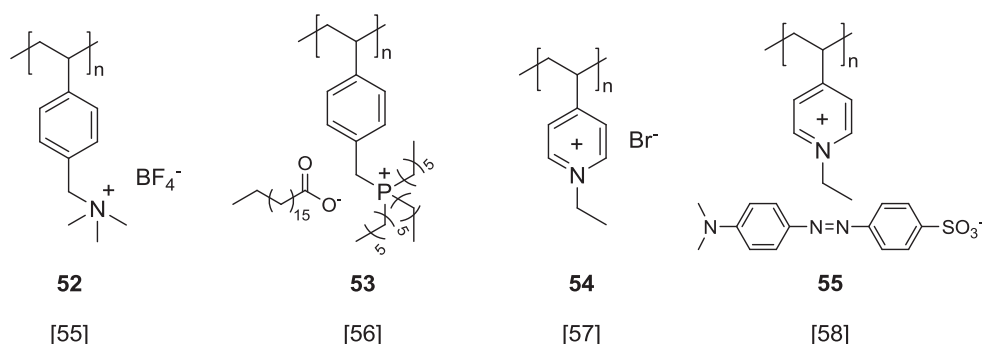


Schéma 16 : Différents PILs obtenus à partir de monomères styréniques.

L'ion bromure a été ensuite remplacé par divers anions. Mecerreyes a également rapporté que la solubilité et la stabilité thermique des PILs résultants dépend essentiellement de la nature de l'anion mis en jeu. Il a été déduit que la stabilité thermique des polymères augmente selon le classement des contre anions suivant : $C_{16}H_{34}PO_4^- < Br^- < PF_6^- < C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^- < TFSI^- < CF_3SO_3^-$.

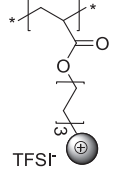
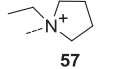
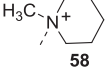
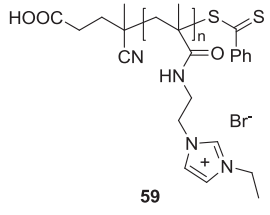
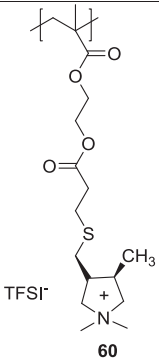
Quant aux travaux Lu et al.,^[58] l'objectif était de synthétiser un cristal liquide à base du PIL **55**. Ce polymère est obtenu dans un premier temps par polymérisation radicalaire d'un bromure de vinylpyridinium suivie d'un échange anionique. Le PIL **55** résultant s'avère posséder un caractère photosensible prononcé grâce à l'emploi de l'anion à structure azobenzène.

Monomères (méth)acryliques

Plusieurs monomères ILs (méth)acryliques à différentes structures cationiques ont été rapportés. Dans le Tableau 3 nous rapportons quelques exemples de ainsi que leurs modes d'obtention.

En 2006, Ohno et al, ont préparé une série de monomères acryliques à base imidazolium **56**, pyrrolidinium **57** ou pipéridinium **58**.^[59] Tous ces monomères ont été polymérisés en masse en présence d'AIBN comme amorceur. Les différentes caractérisations des PILs synthétisés ont été faites. Les polymères **56-58** présentent une stabilité thermique assez élevée ($362 < T_d < 389$ °C) et une T_g inférieure à -30 °C. Les conductivités ioniques observées sont de l'ordre 10^{-4} à 10^{-6} S.cm⁻¹ à 30 °C. Les auteurs ont conclu que le PIL à base imidazolium **56** possède la meilleure conductivité ionique ($\sigma_{DC} = 1.4 \times 10^{-4}$ S.cm⁻¹ à 30 °C). Ce résultat est en relation avec la faible valeur de T_g observée pour ce PIL ($T_g = -59$ °C).

Tableau 3 : Différents PILs obtenus à partir de monomère ILs (méth)acrylates

PILs	Conditions expérimentales	Type de polymérisation	Réf.
  	AIBN (1 mol%) 70 °C, 8 h	radicalaire en masse	[59]
	CTA/V-501 MeOH, 70 °C	RAFT	[60]
	AIBN (1 wt%) DMF, 60 °C, 6 h	radicalaire conventionnelle	[61]

Dans leur article publié en 2008, Gnanou et al. ont élaboré un nouveau PIL **59** linéaire à base d'imidazolium par polymérisation RAFT (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) d'un monomère liquide ionique méthacrylamide (Tableau 3).^[60] Cette polymérisation ne nécessite pas un système catalytique à base de cuivre comme en ATRP ce qui présente l'avantage d'avoir une purification ultérieure du polymère plus aisée. Les auteurs ont utilisé le V-501 comme amorceur et un agent de transfert type dithioester (acide 4-cyanopentanoïque-4-dithiobenzoate). La polymérisation a lieu dans le méthanol à 70 °C permettant d'obtenir un PIL soluble dans l'eau, le DMF et le DMSO avec une masse molaire de 6 930 g.mol⁻¹ (estimé par RMN). La RMN a marqué la présence de bouts de chaînes du CTA d'où son utilisation ultérieure en tant que macro-agent de transfert pour la synthèse de nouveaux PILs à block de caractères hydrophiles.

Dans le même esprit, Vygodskii et al ont décrit en 2012 la synthèse d'un PIL (**60**) à base pyrrolidinium (Tableau 3).^[61] Dans ce cas, le pyrrole, précurseur neutre du pyrrolidinium, a été obtenu pour la première fois par chimie thiol-ène. Les auteurs ont mentionné que le PIL **60** résultant d'une polymérisation radicalaire conventionnelle avait une température de transition vitreuse égale à 25 °C avec une conductivité ionique de l'ordre de 10^{-10} S.cm⁻¹ à 30 °C.

Il apparait, par ailleurs, que les techniques de polymérisation utilisées dans le cas d'homopolymérisation des monomères Ils décrites précédemment (RAFT, ATRP, NMRP) peuvent être également mises à profit pour la synthèse de copolymères type PILs.^[62-64]

Les avantages de ces polymérisations associés aux bonnes propriétés des PILs conduisent à la génération de nouveaux matériaux capables d'être facilement mis en œuvre. A titre d'exemple, on peut signaler que Lodge et al. ont fait appel à une polymérisation RAFT d'un monomère styrénique dont le macro-agent résultant **61** a été ensuite utilisé pour copolymériser le 2-bromoacrylate d'éthyle (Schéma 17).^[62] Ensuite une première réaction de quaternisation entre le copolymère triblock (Ps/PBrEA/PS) **62** et le 1-butylimidazole suivie d'une réaction de métathèse anionique permettent d'obtenir le copolymère triblock PS/PIL/PS **63**. Ce copolymère a une masse molaire de l'ordre de 260 Kg.mol⁻¹ avec une dispersité égale à 1,21. Les auteurs ont rapporté que ce dernier pourrait former le gel correspondant en le faisant dissoudre dans un liquide ionique type [EMIM][TFSA] utilisable en tant que membrane pour la séparation des gas CO₂/N₂ et CO₂/CH₄.

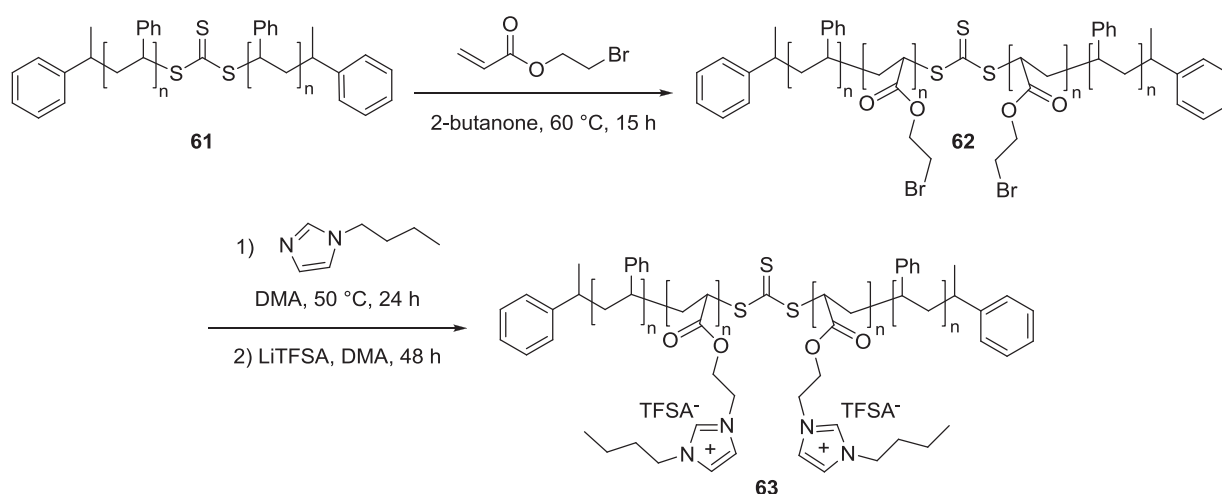


Schéma 17 : Synthèse d'un copolymère triblock à base d'imidazolium par modification post-polymérisation (RAFT).^[62]

Alors que d'autres monomères ILs imidazolium ont été directement copolymérisés avec des macro agents obtenus par RAFT,^[62,63] ATRP,^[64] ou par CMRP (polymérisation radicalaire contrôlée par le cobalt).^[65,66]

La synthèse de polymères conjugués à base de thiophène possédant des groupements imidazolium a aussi été étudiée. Firestone et al. ont préparé un PIL conjugué à base d'imidazolium **64** par voie oxydative induite par FeCl₃ et (NH₄)S₂O₈ comme agents oxydants (Schéma 18).^[67] Ultérieurement, la même équipe a développé la synthèse d'un autre PIL conjugué **65** obtenu par électropolymérisation réalisée sur différents types d'électrodes en verre couvertes par des films en or ou en ITO (indium tin oxide) (Schéma 18).^[68]

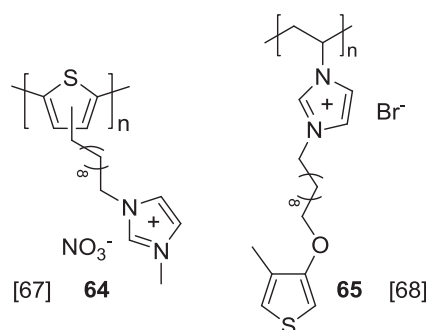


Schéma 18 : Structures de poly(liquide ionique)s conjugués à base d'imidazolium et thiophène.

2. Synthèse des PILs à structures cationiques dans la chaîne principale

Si les différents PILs mentionnés précédemment ont été obtenus par polymérisation en chaîne aboutissant à des structures cationiques pendantes, il est à noter que ces structures peuvent être également introduites directement dans la chaîne principale du polymère. L'obtention de tels matériaux nécessite généralement une polymérisation par étapes (polyaddition, polycondensation) dont nous allons illustrer quelques exemples. Les principaux PILs cités dans la littérature et portant des cations au sein de leurs chaînes principales sont soit à base d'imidazolium,^[69-73] pyrrolidinium,^[74-76] pyridinium,^[77,78] ou encore de sels de phosphoniums,^[79] ou d'ammoniums.^[80]

Ohno et al. se sont intéressés en 2006 à la synthèse de deux poly(imidazolium)s **66,67** à partir du même monomère diallylique imidazolium en deux étapes (Schéma 19).^[69] Une première étape consiste en une polymérisation par hydroboration permettant la

transformation des doubles liaisons en fonctions boranes. La deuxième étape est une métathèse anionique pour substituer le Br^- par le TFSI^- .

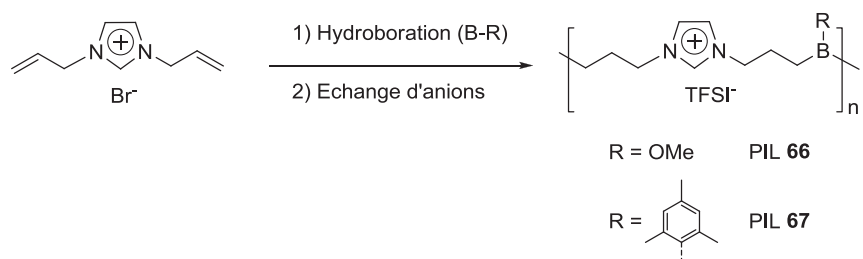


Schéma 19 : Synthèse de poly(imidazolium)s linéaires à partir d'un monomère diallylique.

Lors des analyses faites par DSC pour ces deux PILs, il s'est avéré que le groupement méthoxy est responsable de la faible T_g du polymère **66** ($T_g = -59\text{ °C}$) comparée à son homologue à groupement phényle **67** ($T_g = -45\text{ °C}$). Ce résultat est en corrélation avec les valeurs de σ_{DC} obtenues pour **66** et **67** respectivement 3.7×10^{-5} et $1.9 \times 10^{-5}\text{ S.cm}^{-1}$ à 50 °C .

En 2010, Coleman et al. proposent une nouvelle approche d'élaboration de polyimides à base de liquides ioniques utilisables autant que membranes performantes pour la séparation des gaz O_2/N_2 et CO_2/CH_4 .^[70] La polycondensation d'une diamine de nature imidazolium avec un dianhydride fluoré (Schéma 20) conduit à la formation d'un oligoimide **68** de faible masse ($\sim 3\,000\text{ g/mol}$). Ce dernier réagit ensuite, à différentes concentrations, avec une diamine MDA et un dianhydride fluoré afin d'obtenir le copolyimide **69**.

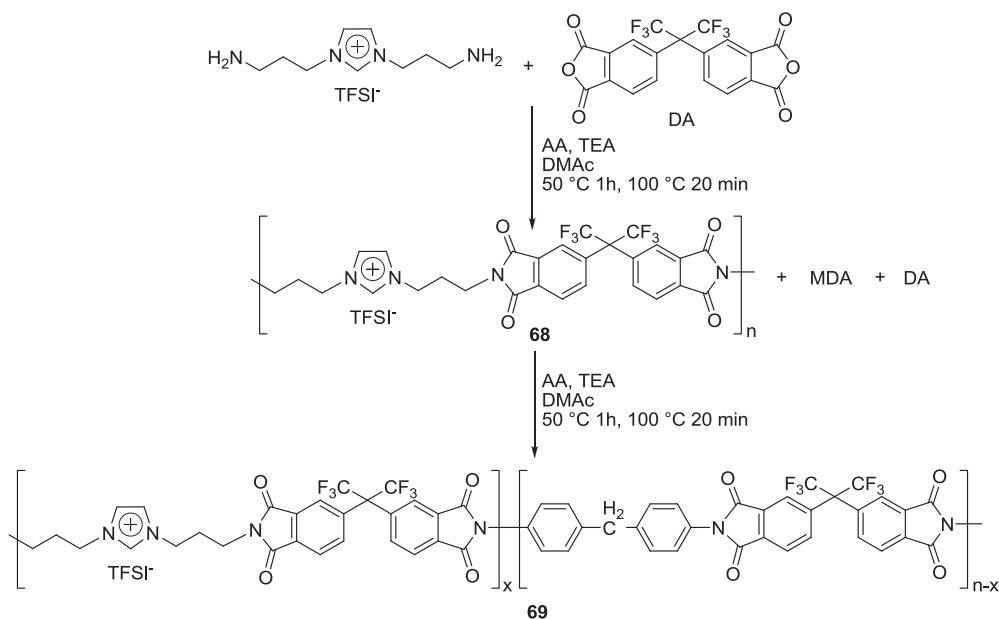


Schéma 20 : Synthèse d'un copolyimide à motif imidazolium.^[70]

Il est apparu lors de cette étude qu'une faible concentration en oligoimide **68** (6,5 mol%) favorise la formation d'un copolyimide **69** de haute masse molaire ($\sim 50\,000$ g/mol) et possédant d'excellentes propriétés thermiques ($T_{d5\%} = 506\text{ °C}$, $T_g = 286\text{ °C}$). Contrairement, l'introduction d'une forte concentration d'oligoimide (25,3 mol %) affecte considérablement la croissance des chaînes et affaiblit la résistance thermique du copolymère résultant ($M_n = 217\,000$ g/mol, $T_{d5\%} = 479\text{ °C}$, $T_g = 276\text{ °C}$).

Mecerreyes et al. ont exploré, en 2010, une méthode originale de préparation d'un PIL ayant une structure cationique différente de celle de son précurseur monomère.^[74] Il s'agit d'une cyclopolymérisation d'une structure diallylique ayant le tétraalkylamonium comme cation faisant intervenir un amorçage par l'AIBN (Schéma 21). Les auteurs ont ainsi obtenu une série de PILs **70-73** à différents types d'anions ayant un cation pyrrolidinium formé au cours de la polymérisation. La RMN a confirmé dans tous les spectres de ces PILs la formation du pyrrolidinium cyclique avec un taux de conversion des monomères supérieur à 60% à l'exception du PIL **70** (25% de conversion). La solubilité de ces PILs ainsi que leurs stabilités thermiques dépendent de la nature de l'anion employé. Cette stabilité thermique augmente dans l'ordre anionique suivant : $\text{SCN}^- < \text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{TFSI}^-$.

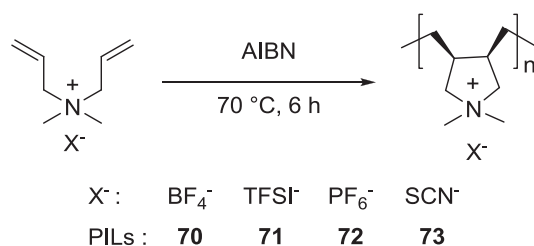


Schéma 21 : Cyclopolymérisation d'un monomère tétraalkylammonium diallylique.

Plus tard, l'équipe d'Odrizola s'est intéressée à développer une série de poly(pyrrolidinium)s par modification post-polymérisation de leurs précurseurs neutres poly(pyrrole)s.^[76] Le Schéma 22 illustre la démarche adoptée pour cette synthèse. Après avoir préparé le poly(pyrrole) neutre de départ à partir d'un monomère diallylique, une quaternisation du noyau pyrrole a ensuite eu lieu. Cette alkylation a été réalisée par une série de chaînes triéthylène glycol et aliphatique afin d'obtenir des PILs linéaires à différents groupements alkyles pendants **74-77**. La deuxième étape consiste en une substitution de l'iodure par le TFSI^- réalisée dans l'eau.

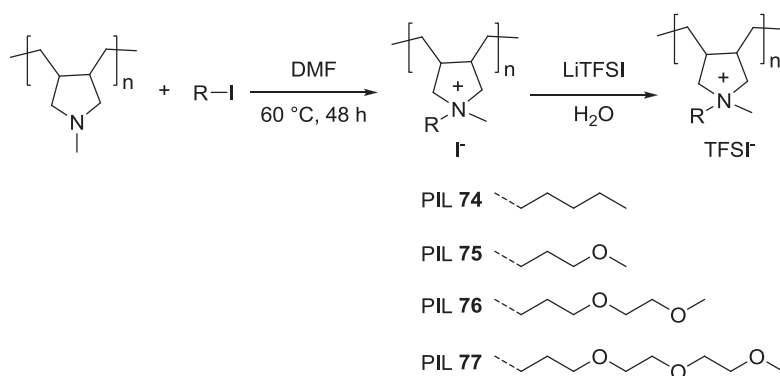


Schéma 22 : Synthèse d'une série de poly(pyrrolidinium)s à différents groupements alkyles.

Lors des caractérisations faites (thermique et conductivité ionique), il a été rapporté que la nature chimique de chaînes pendantes ainsi que leurs tailles influencent considérablement les propriétés finales des PILs résultants **74-77**. La stabilité thermique la plus élevée est observée pour le PIL **74** à chaîne purement aliphatique ($T_d = 368$ °C). Quant aux PILs **75-77** aux chaînes TEG cette température de décomposition diminue progressivement avec l'augmentation de la longueur des chaînes TEG : T_{d78} (359 °C) < T_{d79} (337 °C) < T_{d80} (333 °C). La même observation a été soulignée au cours des analyses par DSC qui ont donné des valeurs de T_g allant de -24 jusqu'à 40 °C suivant cet ordre: T_{g80} (-24 °C) < T_{g79} (-13 °C) < T_{g78} (18 °C) < T_{g77} (40 °C). Comme les auteurs ont mentionné, ces résultats sont dus à la flexibilité élevée des chaînes TEG comparée à la chaîne aliphatique. Cette flexibilité confère ainsi une forte mobilité des anions TFSI⁻ qui, par conséquence, permet l'augmentation de leurs conductivités ioniques. Il était important à signaler que les mesures de conductivité ioniques ont été réalisées à partir de mélanges de ces quatre PILs **74-77** avec un liquide ionique de même nature pyrrolidinium ayant une composition de PIL /IL égale à 20/80. Cette étude a mené à l'obtention de conductivités ioniques de l'ordre de 2,21 mS.cm⁻¹ à 25 °C correspondantes respectivement aux PILs **76,77** ayant des chaînes TEG les plus longues. Enfin, les auteurs ont conclu que les PILs à chaîne TEG ont montré une performance de conduction ionique plus importante que le poly(pyrrolidinium) ayant une extrémité pendante aliphatique.

Une autre approche qui consiste en la synthèse de poly(liquide ionique)s à base de pyridinium a été développée par l'équipe de Bhowmik.^[77,78] Il s'agit d'une polycondensation par transmutation d'un monomère liquide ionique ditosylate avec différentes diamines à chaînes alkoxyles suivie d'un échange des anions tosylates par le TFSI⁻ (Schéma 23).

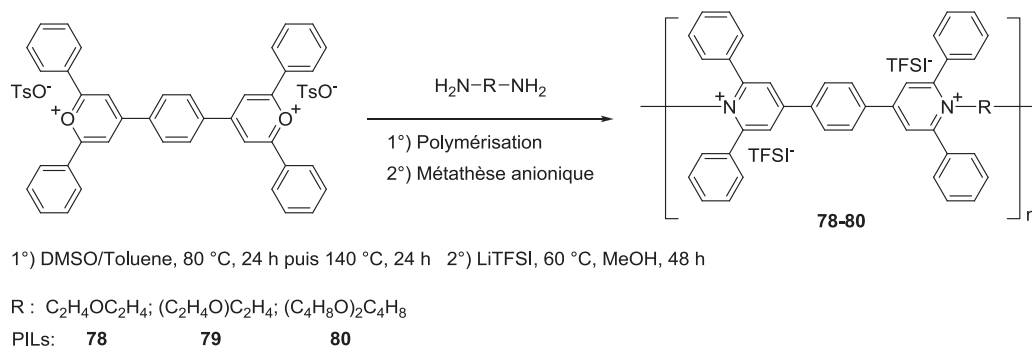


Schéma 23 : Synthèse de poly(pyridinium)s linéaires rapportés par Bhowmik.^[78]

Cette série de poly(pyridinium)s présente une très bonne solubilité dans les solvants organiques suivants : THF, acétone, CH₃CN, MeOH et DMSO. L'analyse par SEC réalisée dans le DMSO à 70 °C, révèle des masses molaires comprises entre 11 000 et 15 000 g/mol avec une dispersité variant de 1,4 à 1,6. Il a été également démontré lors des analyses de photoluminescence que ces derniers possèdent des bandes d'émission de lumière assez élevées dans les solvants polaires (DMSO, MeOH et ACN) ($\lambda_{\text{émission max}}$ (DMSO) ~ 580 nm observée pour les trois PILs). Il a été observé que par exemple dans le cas du PIL **78** les longueurs d'onde d'émission en solution ou sous forme de films sont respectivement égales à 446 et 501 nm. Cette différence est due à un certain ordre que présentent les chaînes polymères dans leur état solide causée par les interactions intra et intermoléculaires des liaisons π - π des unités aromatiques (chromophores).

On peut relever aussi l'existence d'autres PILs à base d'un hétéroatome quaternaire phosphore ou ammonium (Schéma 24).

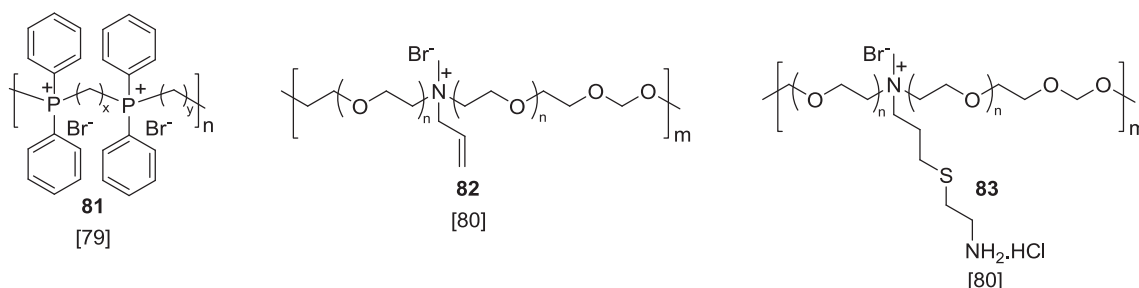


Schéma 24 : Différents ionènes à base de phosphonium^[79] et ammonium.^[80]

Le poly(phosphonium) **81** est obtenu par polycondensation d'une diphosphine tertiaire avec un dibromoalcane.^[79] Quant à la synthèse du PIL **82**, elle consiste d'abord en une polycondensation d'un diol à enchainement PEO renfermant un azote tertiaire avec le

dichlorométhane en milieu basique et ensuite en une post-modification par quaternisation de cet azote à l'aide d'un bromure allylique.^[80] Les auteurs ont rapporté qu'une fonctionnalisation du groupement allylique pendant avec le chlorhydrate du 2-aminoéthanethiol permet d'obtenir un nouveau poly(ammonium) (83) ayant une chaîne latérale en fonction amine pouvant être utilisé comme un macro-amorceur pour l'élaboration de copolymères à chaînes peptidiques.

Nous avons décrit jusque là quelques exemples d'une grande série de PILs développés à partir de multiples combinaisons de cations à base d'ammonium, pyridinium, imidazolium ou pyrrolidinium avec différents contre-anions.

Toutefois, il existe une autre catégorie à base de 1,2,3-triazolium qui ont été récemment explorés par Drockenmuller et al.^[81] Ce cation 1,2,3-triazolium est obtenu suite à une fonctionnalisation de son précurseur 1,2,3-triazole par une réaction de quaternisation à l'aide d'halogénures d'alkyles. Différents poly(1,2,3-triazolium)s ont été ainsi développés. Ces derniers peuvent être obtenus comme dans le cas des PILs décrits précédemment, soit par polymérisation radicalaire de monomères vinyliques ou par modification post-polymérisation de poly(1,2,3-triazole)s afin d'obtenir des structures 1,2,3-triazoliums pendantes^[82-84] ou introduites au sein de la chaîne principale du polymère.^[81,85,86] L'étude des relations structures/propriétés de ces poly(1,2,3-triazolium)s (TPILs) révèle que la conductivité ionique est similaire à leurs analogues PILs à base d'imidazoliums ($\sigma_{DC} \sim 2 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 30 °C).^[85] Une étude bibliographique plus détaillée sur l'ensemble de ces travaux sera donnée dans la première partie du troisième chapitre.

3. Propriétés et Applications

Les liquides ioniques (ILs) constituent une classe de sels liquides dont la température de fusion est inférieure à 100 °C. Ces ILs sont caractérisés par une faible tension de vapeur et une stabilité électrochimique élevée. Grâce à leurs polarités variées (présence d'ions) et leur non volatilité, ils sont employés comme solvants de réaction pour solubiliser un grand nombre de composés (organiques, inorganiques) insolubles dans les solvants organiques usuels. Ces propriétés particulières leur permettent de remplacer les composés organiques volatils utilisés couramment. Une autre propriété particulière des ILs est leur conductivité ionique élevée. Cette propriété, associée à leurs faibles tensions de vapeur leur

ont permis d'être utilisables dans un grand nombre d'applications en tant qu'électrolytes liquides.

L'intérêt majeur porté à la synthèse des PILs s'explique par le fait que ces matériaux peuvent associer les propriétés intéressantes des liquides ioniques avec les propriétés spécifiques des polymères (stabilité thermique et mécanique).

Les données bibliographiques évoquées précédemment montrent que la solubilité, les propriétés thermiques et de conductivité ionique des PILs sont fortement dépendantes de la structure chimique des unités monomères, de la nature des espèces ioniques (cations et anions) ainsi que de la nature des groupements quaternisants utilisés.

La solubilité des PILs présente une caractéristique avantageuse facilitant leurs caractérisations ainsi que leur mise en œuvre. Ils peuvent être solubles dans les solvants polaires et moins polaires. La nature de l'anion qu'ils renferment semble être un facteur déterminant de cette solubilité. Ils sont hydrophiles lorsque ces anions sont des halogénures (I^- , Cl^- , Br^-). La substitution de ces derniers par d'autres anions tels que le TFSI $^-$ via une réaction de métathèse anionique, rend ces PILs insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants polaires aprotiques tels que le DMSO, le DMF, l'acétonitrile, l'acétone ou encore dans les solvants organiques usuels tels que le chloroforme, le THF et l'acétate d'éthyle.^[53,78,87] Cette solubilité dépend aussi de la nature et de la taille du groupement alkyle quaternisant.^[50,87] Un PIL à base d'imidazolium ayant un butyle comme groupement alkyle et un anion PF $_6^-$ présente une bonne solubilité dans l'acétone, le THF et l'acétate d'éthyle. Alors que le même PIL à chaîne pendante éthyle devient insoluble dans le THF et l'acétate d'éthyle.^[87]

Outre la structure chimique de l'unité monomère, la nature de l'anion et du groupement alkyle quaternisant peuvent influencer aussi la stabilité thermique des PILs. En effet, il a été rapporté que la température de décomposition des PILs (à différents types de cations) augmente en fonction de la nature des anions qui leur sont associés selon l'ordre précisé dans le Schéma 25.^[57,75,85] Ces études montrent que des anions volumineux du type bis(trifluorométhyl-sulfonyl)imide (TFSI $^-$) permettent d'améliorer considérablement la stabilité thermique de ces PILs (Schéma 25).

Poly(imidazolium) [57]	$C_{16}H_{34}PO_4^-$	Br^-	PF_6^-	TFSI ⁻	$CF_3SO_3^-$
Poly(pyridinium) [57]	$C_{16}H_{34}PO_4^-$	Br^-	PF_6^-	TFSI ⁻	$CF_3SO_3^-$
Poly(pyrrolidinium) [75]	SCN^-	BF_4^-	PF_6^-	TFSI ⁻	
Poly(triazolium) [86]	BF_4^-	I^-	PF_6^-	TFSI ⁻	

→ T_d

Schéma 25 : Stabilité thermique des PILs en fonction de la nature des anions.

Il a été également noté que, dans certains cas, ces T_d peuvent aussi être affectées par la structure du groupement alkyle quaternisant dans le cas des PILs ayant la même unité monomère et le même anion.^[76,85] À ce titre, on peut évoquer les deux PILs à base de 1,2,3-triazolium ayant comme contre ion le TFSI⁻ mais des groupements quaternisants méthyles ou n-butyles. Les T_{d10} enregistrées sont de l'ordre de 340 °C avec les méthyles et de 210 °C dans le cas des n-butyles.^[85]

Par ailleurs, Il est bien connu que les ILs qui présentent de très faibles températures de transitions vitreuses T_g sont ceux qui présentent des conductivités ioniques σ_{DC} les plus élevées. Cependant, cette σ_{DC} étant moins faible dans le cas des PILs que les ILs vu que ces derniers sont à l'état liquide et que leurs ions sont plus nombreux et mobiles leur permettant d'avoir une conductance élevée. En revanche, dans les PILs ces espèces ioniques sont emprisonnés par les chaînes polymères ce qui les rend moins mobiles.^[51] De ce fait, l'obtention de conductivité ionique élevée dans certains cas peut être attribuée à de faibles valeurs de T_g .

Les structures chimiques (unités monomères et groupements quaternisants) rentrant dans la constitution des PILs sont aussi responsables de leur flexibilité ou de leur rigidité qui s'expriment par les valeurs de T_g . À ce propos, il a été montré qu'une chaîne pendante TEG portée par un noyau pyrrolidinium permet d'obtenir une T_g de l'ordre de -24 °C correspondant à une valeur de σ_{DC} plus élevée par rapport à un PIL analogue ayant une chaîne aliphatique pentyle ($T_g = 40$ °C).^[76]

La conductivité ionique dépend également de la nature et de la mobilité des anions mis en jeu. Une forte délocalisation des charges ioniques permet d'augmenter la σ_{DC} comme il a été noté pour des PILs renfermant des anions volumineux (PF_6^- , TFSI⁻ ou BF_4^- ,...). En revanche,

l'existence d'une corrélation entre la taille de ces anions et la conductivité ionique s'avère délicate.

Enfin, il est important à signaler que le cation imidazolium semble avoir une influence significative pour l'obtention d'un PIL doué d'une haute conductivité ionique par rapport aux autres cations mentionnés dans la littérature (pyrrolidinium, pyridinium, pipéridinium...).^[57] Ceci explique les nombreux travaux rapportant la synthèse de PILs à base d'imidazolium cités dans la littérature.

Outre leurs stabilités thermiques, le fait que les PILs soient à l'état solide ça leur permet d'éviter certains inconvénients rencontrés avec les ILs comme les fuites liquides ou des problèmes de toxicité. Ceci a suscité plusieurs recherches à s'orienter, durant ces dernières années, vers l'élaboration de matériaux à base de poly(liquide ionique)s utilisables dans différents domaines.

Les PILs présentent une nouvelle classe de polyélectrolytes de propriétés plus intéressantes que les électrolytes liquides leur permettant d'offrir de bonnes perspectives dans le domaine de fabrications des batteries lithium^[88-91] ou encore dans le domaine de fabrication des diodes (OLED).^[92] Par exemple, L'obtention d'une batterie à base d'un poly(guanidinium) **84** (Figure 1) est basée sur la préparation d'un film de polyélectrolyte placé entre deux électrodes en lithium.^[88] Ce polyélectrolyte est synthétisé à partir d'un mélange de PIL **84**/son monomère IL/LiTFSI/SiO₂ (10 :5 :3.5 :2), dissout dans l'acétone puis soumis à une agitation à 40 °c pendant 5h. La répartition de cette solution sur un substrat adéquat permet après deux cycles de séchage la formation d'un film de polyélectrolyte transparent (Figure 1).

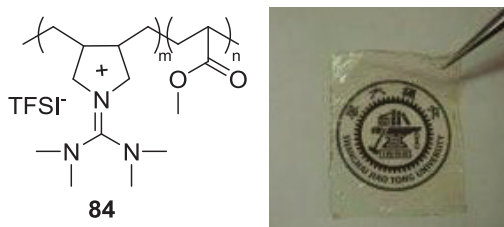


Figure 1 : Film d'un polyélectrolyte à base de polyguanidinium.

Ces PILs peuvent être exploités aussi en tant que polyélectrolytes gels pour la fabrication de cellules solaires à pigments photosensibles).^[71,93] L'équipe de Chen et al. ont

décrit en 2007 une méthode directe d'obtention d'un gel électrolyte utilisé à pour la mise au point d'une cellule solaire photosensible ayant une haute performance photovoltaïque.^[71] Cette approche s'appuie sur une polymérisation de deux monomères difonctionnels (bisimidazolium et diiodure) dans une solution constituée par un mélange de LiI, I₂, 4-tert-butylpyridine, mis à concentrations bien définies, dans le 3-méthoxypropionitrile. Après une heure de réaction le polymère gel **85** est obtenu (Schéma 26).

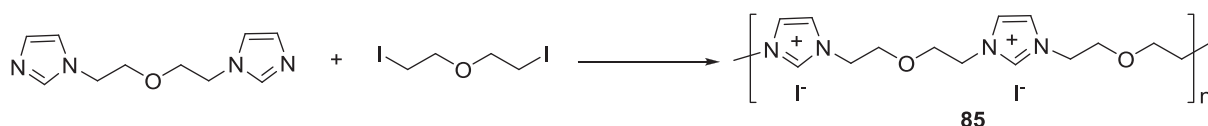


Schéma 26 : Synthèse d'un gel polyélectrolyte à base d'imidazolium.

Le développement de nouvelles membranes à base de poly(liquide ionique)s destinées pour la séparation ou l'absorption des gaz CO₂ a fait l'objet de plusieurs travaux.^[73,94-97] Noble et al. ont détaillé en 2010^[73] la synthèse d'une membrane à base d'un PIL **86** à base de cation imidazolium (Figure 13). Cette membrane est préparée à partir d'une solution à 5% de PIL **86** dans l'éthanol déposée sur une surface plane en verre. Trois cycles de séchage sont réalisés afin d'éliminer toutes traces de solvant (4 h à température ambiante, 8 h à 70 °C sur une plaque chauffante et 36 h sous vide à 70 °C). La membrane transparente obtenue s'avère d'une efficacité notable pour la séparation des gaz H₂/CO₂ (Figure 2).

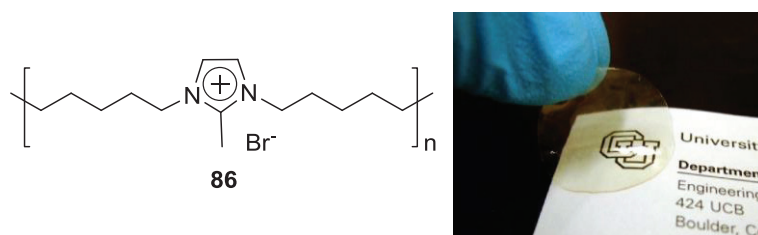


Figure 2 : Membrane à base d'un poly(imidazolium) pour la séparation des gaz H₂/CO₂.

Taton et al. ont montré comment le PIL **50**, dont la synthèse a été présentée précédemment, peut servir de précurseur pour élaborer un support polymère de carbènes N-Hétérocyclique (NHC) à des fins d'utilisation en organocatalyse.^[53] Ces auteurs ont choisi ce PIL lequel après avoir subi la déprotonation de son imidazolium, peut se transformer en poly(NHC) à activité catalytique élevée dans des réactions de trans estérification et de

condensation de la benzoïne. Dans le Schéma 27 nous présentons une réaction de trans-estérification entre l'alcool benzylique et l'acétate de vinyle faisant intervenir à cet organocatalyseur **50a**.

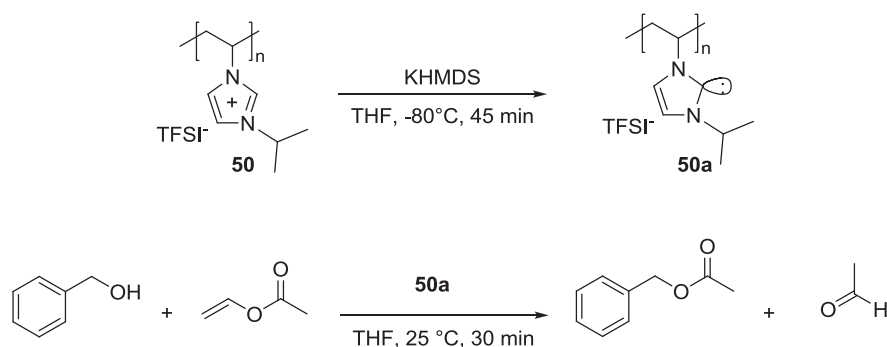


Schéma 27 : Synthèse d'un poly(NHC) 5a et son utilisation dans la réaction d'estérification.

Le rendement de cette réaction a été estimé par RMN à 100%. Ce qui est intéressant de noter pour ces travaux, c'est que ce catalyseur a été recyclé et réutilisé de nouveau dans la même réaction jusqu'à la perte finale de son activité catalytique (après 4 cycles).

La présence des charges ioniques au sein des poly(liquide ionique)s présente une caractéristique prometteuse lui permettant d'être utile dans des applications biologiques. Dans ce cadre, deux PILs à base d'imidazolium ont été synthétisés par l'équipe de Long^[98] et l'équipe de Chen^[99] pouvant s'associer à des molécules d'ADN à l'aide de liaisons hydrogène favorisant ainsi le transfert des gènes.

Tauer et al. ont montré que des nanoparticules PILs de caractère hydrophiles peuvent stabiliser la dispersion du polystyrène au cours d'une polymérisation par émulsion en milieu aqueux.^[100] À l'état solide le même PIL présente un caractère hydrophobe ce qui lui permet d'être facilement utilisable dans ces synthèses (Figure 3).

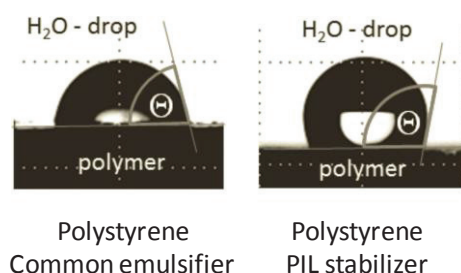


Figure 3 : Profils de deux mesures d'angle de contact de deux stabilisateurs utilisés pour la polymérisation d'un polystyrène par émulsion.

IV. Conclusion

Des structures organiques isomérisable (norbornadiène) ou cationique (imidazolium, triazolium, pyrrolidinium...) ont été largement exploitées dans la chimie des polymères. Leurs propriétés inédites est à la base de la production de nombreux matériaux polymères utilisables pour le stockage et la conversion de l'énergie.

Nous avons présenté dans la première partie de ce chapitre les différents polymères évoqués dans la littérature ayant une structure photoisomérisable en NBD. Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés à illustrer les travaux consacrés aux poly(liquide ionique)s et particulièrement les polycations. Dans les deux cas nous avons détaillé les différents modes d'obtention de tels polymères, et avons discuté l'influence de leurs structures sur les propriétés photochimiques et de conductivités ioniques des poly(norbornadiène)s et des poly(liquide ionique)s correspondants.

L'objectif de cette thèse est alors de développer de nouveaux polymères qui présentent dans leurs chaînes principales des structures photoisomérisables en NBD (Chapitre II) ou cationiques en 1,2,3-triazolium (Chapitre III et IV). Comme décrit dans la littérature, il convient de moduler judicieusement la structure chimique de l'unité monomère afin d'obtenir de très bonnes propriétés photochimiques ou de conductivités ioniques des polymères correspondants.

Les poly(NBD)s seront obtenus par polyaddition CuAAC à partir de monomères types AA + BB. La synthèse des poly(1,2,3-triazolium)s est basée sur une modification post-polymérisation de précurseurs poly(1,2,3-triazole)s neutres obtenus par CuAAC. Dans ces deux chapitres II et III nous allons examiner toutes les relations structures/ propriétés des polymères synthétisés.

Quant au quatrième chapitre, un nouveau polyélectrolyte solide photoréticulable sera développé pour la première fois à base de 1,2,3-triazolium. Une telle approche de synthèse repose sur une quaternisation séquentielle d'un précurseur poly(1,2,3-triazole). Ce PIL sera appliqué à un procédé de photolithographie permettant d'obtenir une surface patternée à base d'un polymère conducteur.

V. Références bibliographiques

- [1] V. A. Bren, A. D. Dubonosov, V. I. Minkin, V. A. Chernov, Russian Chemical Reviews, **1991**, 60, 451-469.
- [2] K. Börjesson, A. Lennartson, K. M. Poulsen, ACS Sustainable Chem. Eng., **2013**, 1, 585-590.
- [3] O. S. Wenger, Chem. Soc. Rev., **2012**, 41, 3772-3779.
- [4] T. J. Kucharski, Y. Tian, S. Akbulatov, R. Boulatov, Energy Environ. Sci., **2011**, 4, 4449-4472.
- [5] V. Gray, A. Lennartson, P. Ratanalert, K. Börjesson, K. M. Poulsen, Chem. Commun., **2014**, 50, 5330-5332.
- [6] R.R. Hautala, J. Little, E. Sweet, Solar Energy, **1977**, 19, 503-508.
- [7] T. Nishikubo, T. Kawashima, K. Inomata, A. Kameyama, Macromolecules, **1992**, 25, 2312-2318.
- [8] R. B. King, E. M. Sweet, J. Org. Chem., **1979**, 44, 385-391.
- [9] P. A. Grutsch, C. Kutal, J. Am. Chem. Soc., **1979**, 101, 4228-4233.
- [10] F. Franceschi, M. Guardigli, E. Solari, C. Floriani, A. C. Villa, C. Rizzoli, Inorg. Chem., **1997**, 36, 4099-4107.
- [11] L. Pan, J. J. Zou, X. Zhang, L. Wang, Ind. Eng. Chem. Res. **2010**, 49, 8526-8531.
- [12] J. J. Zou, Y. Liu, L. Pan, L. Wang, X. Zhang, Applied Catalysis B: Environmental, **2010**, 95, 439-445.
- [13] W. G. Dauben, R. L. Cargill, Tetrahedron **1961**, 15, 197-201.
- [14] K. Maruyama, H. Tamiaki, S. Kawabata, J. Org. Chem., **1985**, 50, 4742-4749.
- [15] A. Cuppoletti, J. P. Dinnocenzo, J. L. Goodman, I. R. Gould, J. Phys. Chem. A, **1999**, 103, 11253-11256.
- [16] H. Nishino, A. Nakamura, M. Terada, A. Kosaka, M. Fukui, N. Aoki, Y. Tnoe, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry., **2002**, 147, 1-14.
- [17] J. Chen, S. Li, L. Zhang, B. Liu, Y. Han, G. Yang, Y. Li, J. Am. Chem. Soc., **2005**, 127, 2165-2171.
- [18] Jie. Chen, J. Chen, S. Li, L. Zhang, G. Yang, Y. Li, J. Phys. Chem. B, **2006**, 110, 4663-4670.
- [19] A. Oueslati, H. Ben Romdhane, R. Mercier, R. M. Chaabouni, C. R. Chimie, **2010**, 13, 1406-1415.

- [20] L. Edjlali, E. Vessally, M. Abbasian, Russian Journal of Physical Chemistry A, **2011**, 85, 819-820.
- [21] E. A. Yurieva, V. V. Tkachev, S. M. Aldoshin, V. A. Chernov, V. A. Bren, V. I. Minkin, Russian Chemical Bulletin, International Edition. **2011**, 60, 1409-1413.
- [22] A. D. Dubonosov, V. A. Bren, V. A. Chernov, Russian Chemical Reviews, 2002, 71, 917-927.
- [23] T. Nishikubo, T. Shimokawa, T. Sahara, Macromolecules, **1989**, 22, 8-14.
- [24] T. Nishikubo, C. Hijikata, T. Iizawa; J. Polym. Sc. Part A. Polym Chem., **1991**, 29, 671-676.
- [25] T. Iizawa, C. Hijikata, T. Nishikubo, Macromolecules, **1992**, 25, 21-26.
- [26] T. Iizawa, H. Ono, F. Matsuda, Reactive and Functional Polymers, **1996**, 30, 17-25.
- [27] N. Kawashima, A. Kameyama, T. Nishikubo, T. Nagai; J. Polym. Sc. Part A. Polym. Chem., **2001**, 39, 1764-1773.
- [28] N. Kawashima, A. Kameyama, T. Nishikubo, T. Nagai, Reactive and Functional Polymers, **2003**, 55, 75-88.
- [29] T. Nagai, M. Shimada, Y. Ono, T. Nishikubo, Macromolecules, **2003**, 36, 1786-1792.
- [30] H. Kudo, M. Yamamoto, T. Nishikubo, Macromolecules, **2006**, 39, 1759-1765.
- [31] T. Nishikubo, A. Kameyama, K. Kishi, T. Kawashima, T. Fujiwara, C. Hijikata; Macromolecules, **1992**, 25, 4469-4475.
- [32] X. S. Wang, B. W. Zhang, Y. Cao, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **1996**, 96, 193-198.
- [33] I. Nishimura, A. Kameyama, T. Sakureir, T. Nishikubo; Macromolecules, **1996**, 29, 3818-3825.
- [34] I. Nishimura, A. Kameyama, T. Nishikubo, Macromolecules., **1998**, 31, 2789-2796.
- [35] A. Tsubata, T. Uchiyama, A. Kameyama, T. Nishikubo, Macromolecules, **1997**, 30, 5649-5654.
- [36] A. Ikeda, A. Tsubata, A. Kameyama, T. Nishikubo, J. Polym. Sc. Part A. Polym., Chem., **1999**, 37, 917-926.
- [37] Y. Konno, A. Kamayema, T. Nishikubo, T. Nagai, J. Polym. Sc. Part A. Polym. Chem., **2001**, 39, 2683-2690.
- [38] A. Ikeda, A. Kamayema, T. Nishikubo, T. Nagai, Macromolecules, **2001**, 34, 2728-2734.
- [39] Y. Ono, N. Kawashima, H. Kudo, T. Nishikubo, T. Nagai, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry., **2007**, 45, 2978-2988.

- [40] T. Nishikubo, A. Kameyama, K. Kishi, T. Nakajima, *Macromolecules*, **1994**, 27, 1087-1092
- [41] A. Oueslati, I. Abdelhedi, R. Mercier, E. Drockenmuller, H. Ben Romdhane, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2013**, 51, 4650-4656.
- [42] A. Oueslati, H. Ben Romdhane, V. Martin, F. Schiets, R. Mercier, R. M. Chaabouni, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2011**, 49, 1988-1998.
- [43] K. Horie, S. Murase, S. Takahashi, M. Teramoto, H. Furukawa, *Macromol. Symp.* 2003, 195, 201-208.
- [44] E.E. Bonfantini, D. L. Officer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 1445-1446.
- [45] P. Stegmaier, A. G. Del Mauro, V. Venditto, G. Guerra, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 1166-1168.
- [46] C. D’Aniello, P. Musto, V. Venditto, G. Guerra, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 531-535.
- [47] D. Mecerreyes, *Progress in Polymer Science*, **2011**, 36, 1629-1648.
- [48] J. Yuan, M. Antonietti, *Progress in Polymer Science*, **2011**, 52, 1469-1482.
- [49] J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti, *Progress in Polymer Science*, **2013**, 38, 1009-1036.
- [50] J. C. Salamone, S. C. Israel, P. Taylor, B. Snider, *Polymer*, **1973**, 14, 639-644.
- [51] M. Hirao, K. Ito, H. Ohno, *Electrochimica Acta*, **2000**, 45, 1291-1294.
- [52] A. Shaplov, L. Goujon, F. Vidal, E. I. Lozinkaya, F. Meyer, I. A. Malyschkina, C. Chevrot, D. Teyssié, I. L. Odinet, Y. S. Vygodski, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2009**, 47, 4245-4266.
- [53] J. Pinaud, J. Vignolle, Y. Gnanou, D. Taton, *Macromolecules*, **2011**, 44, 1900-1908.
- [54] H. Tang, J. Tang, S. Ding, M. Radosz, Y. Shen, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2005**, 43, 1432-1443.
- [55] J. Tang, H. Tang, W. Sun, H. Plancher, M. Radosz, Y. Shen, *Chem. Commun.*, **2005**, 3325-3327.
- [56] G. Godeau, L. Navailles, F. Nallet, X. Lin, T. J. McIntosh, M. W. Grinstaff, *Macromolecules*, **2011**, 45, 2509-2513
- [57] R. Marcilla, J. A. Blazquez, R. Fernandez, H. Grande, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, 206, 299-304.
- [58] S. Xiao, X. Lu, Q. Lu, *Macromolecules*, **2007**, 40, 7944-7950.
- [59] W. Ogihara, S. Washiro, H. Nakajima, H. Ohno, *Electrochimica Acta*, **2006**, 51, 2614-2619.

- [60] K. Vijayakrishna, S. K. Jewrajka, A. Ruiz, R. Marcilla, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules*, **2008**, 41, 6299-6308.
- [61] A. Shaplov, P. S. Vlasov, E. I. Lozinskaya, O. A. Shishkan, D. O. Ponkratov, I. A. Malyshkina, F. Vidal, C. Wandrey, I. A. Godovikov, Y. S. Vygodskii, *Macromol Chem. Phys*, **2012**, 213, 1359-1369.
- [62] Y. Gu, T. Lodge, *Macromolecules*, **2011**, 44, 1732-1736.
- [63] J. Yuan, H. Schlaad, C. Giordano, M. Antonietti, *European Polymer Journal*, **2011**, 47, 772-781.
- [64] J. Texter, V. A. Vasanth, R. Crombez, R. Maniglia, L. Slater, T. Mourey, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2012**, 33, 69-74.
- [65] P. Coupillaud, M. Fèvre, A-L. Wirotius, K. Aissou, G. Fleury, A. Debuigne, C. Detrembleur, D. Mecerreyes, J. Vignolle, D. Taton, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2014**, 35, 422-430.
- [66] C. Detrembleur, M. Fèvre, A. Debuigne, M. Hurtgen, C. Jérôme, *Macromolecules*, **2011**, 44, 6397-6404.
- [67] C. T. Burns, S. Lee, S. Seifert, M. Firestone, *Polym. Adv. Technol.*, **2008**, 19, 1369-1382.
- [68] S. Lee, G. A. Becht, B. Lee, C. T. Burns, M. A. Firestone, *Adv.Funct. Mate.*, **2010**, 20, 2063-2070.
- [69] N. Matsumi, K. Sugai, M. Miyake, H. Ohno, *Macromolecules*, **2006**, 39, 6924-6927.
- [70] P. Li, Q. Zhao, J. L. Anderson, S. Varanasi, M. R. Coleman, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2010**, 48, 4036-4046.
- [71] F. Li, F. Cheng, J. Shi, F. Cai, M. Liang, J. Chen, *Journal of Power Sources*, **2007**, 165, 911-915.
- [72] B. S. Aitken, M. Lee, M. T. Hunley, H. W. Gibson, K. B. Wagener, *Macromolecules*, **2010**, 43, 1699-1701.
- [73] T. Carlisle, J. E. Bara, A. L. Lafrate, D. L. Gin, R. D. Noble, *Journal of Membrane Science*, **2010**, 359, 37-34.
- [74] V. Jovanvski, R. Marcilla, D. Mecerreyes, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2010**, 31, 1646-1651.
- [75] A. L. Pont, R. Marcilla, I. D. Meatza, H. Grande, D. Mecerreys, *Journal of Power Sources*, **2009**, 188, 558-563.
- [76] M. Döbbelin, I. Azcune, M. Bedu, A. R. Luzuriaga, A. Genua, V. Jovanovski, G. Cabañero, I. Odriozola, *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 1583-1590.

- [77] P. K. Bhowmik, R. A. Burchett, H. Han, J. J. Cebe, *Macromolecules*, **2001**, 34, 7579-7581.
- [78] P. K. Bhowmik, S. Kamatam, H. Han, A. K. Nedeltchev, *Polymer*, **2008**, 49, 1748-1760.
- [79] S. T. Hemp, M. Zhang, M. Tamami, T. E. Long, *Polym. Chem.*, **2013**, 4, 3582-3590.
- [80] I. V. Dimitrov, I. V. Berlinova, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2003**, 24, 551-555.
- [81] P. D. Raytchev, S. Beghdadi, A. Serghei, E. Drockenmuller, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, 51, 34-38.
- [82] R. Sood, M. M. Obadia, B. P. Muraboyina, B. Zhang, A. Serghei, J. Bernard, E. Drockenmuller, *Polymer*. **2014**, doi/10.1016/j.polymer.2014.04.017.
- [83] B. J. Adzima, S. C. Taylor, H. He, D. R. Luebke, K. Matyjaszewski, H. B. Nulwala, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, 52, 417-423.
- [84] C. Secker, J. W. Robinson, H. Schlaad, *European Polymer Journal*, **2014**, doi/10.1016/j.eurpolymj.2014.08.028.
- [85] B. P. Muraboyina, M. M. Obadia, I. Allaoua, R. Sood, A. Serghei, E. Drockenmuller, *Chem. Mater*, **2014**, 26, 1720-1727.
- [86] M. M. Obadia, B. P. Muraboyina, I. Allaoua, A. Haddane, D. Montarnal, A. Serghei, E. Drockenmuller, *Macromol. Rapid. Commun.* **2014**, 35, 794-800.
- [87] R. Marcilla, J. A. Blazquez, J. Rodriguez, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry*. **2004**, 42, 208-212.
- [88] M. Li, L. Yang, S. Fang, S. Dong, S. I. Hirano, K. Tachibana, *Polym Int*, **2012**, 61, 259-264.
- [89] M. Li, L. Yang, S. Fang, S. Dong, S. I. Hirano, K. Tachibana, *Journal of Power Sources*, **2011**, 196, 8662-8668.
- [90] G. B. Appetecchi, G. T. Kim, M. Montanino, M. Carewska, R. Marcilla, D. Mecerreyes, I. De Meatza, *Journal of Power Sources*, **2010**, 195, 3668-3675.
- [91] T. Sato, S. Marukane, T. Narutomi, T. Akao, *Journal of Power Sources*, **2007**, 164, 390-396.
- [92] T. Kim, M. Suh, S. J. Kwon, T. H. Lee, J. E. Kim, Y. J. Lee, J. H. Kim, M. Hong, K. S. Suh, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2009**, 30, 1477-1482.
- [93] X. Chen, J. Zhao, J. Zhang, L. Qiu, D. Xu, H. Zhang, X. Han, B. Sun, G. Fu, Y. Zhang, F. Yan, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 18018-18024.
- [94] J. Tang, H. Tang, W. Sun, M. Radosz, Y. Shen, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2005**, 43, 5477-5489.

- [95] J. E. Bara, S. Lessmann, C. J. Gabriel, E. S. Hatakeyama, R. D. Noble, D. Gin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46, 5397-5404.
- [96] M. Li, L. Yang, S. Fang, S. Dong, *Journal of Membrane Science*, **2011**, 366, 245-250.
- [97] B. J. Adzima, S. R. Venna, S. S. Klara, H. He, M. Khoong, D. R. Luebke, M. S. Mauter, K. Matyjaszewski, H. B. Nulwala, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 7967-7972.
- [98] Y. Zhang, X. Chen, J. Lan, J. You, L. Chen, *Chem Biol Drug Des*, **2009**, 74, 282-288.
- [99] M. H. Allen, Jr., M. D. Green, H. K. Getaneh, K. M. Miller, T. E. Long, *Biomacromolecules*, **2011**, 12, 2243-2250.
- [100] N. Rozik, M. Antonietti, J. Yuan, K. Tauer, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2013**, 34, 665-671.

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLY(1,2,3-TRIAZOLE)S
LINÉAIRES COMPORTANT DES MOTIFS NBD**

CHAPITRE II : Synthèse et caractérisation de poly(1,2,3-triazole)s linéaires comportant des motifs NBD

I. Introduction	50
II. Polyaddition par CuAAC de monomères difonctionnels type AA+BB	52
III. Synthèse et caractérisation des monomères dialcynes et diazotures.....	62
1. Synthèse des monomères dialcynes à structure NBD	62
1.1. Synthèse du monomère NBD diéther	62
1.2. Synthèse du monomère NBD diester	64
2. Synthèse des monomères diazotures.....	65
IV. Synthèse et caractérisation d'une série de poly(1,2,3-triazole)s à motif NBD	68
1. Synthèse des poly(1,2,3-triazole)s en solution	68
2. Etude de solubilité	69
3. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique	70
4. Analyse par RMN ¹ H.....	71
5. Analyses thermiques.....	72
V. Photoisomérisation des poly(1,2,3-triazole)s à motif norbornadiène	74
1. Détermination des bandes d'absorptions UV des poly(1,2,3-triazole)s.....	74
2. Irradiation UV des poly(1,2,3-triazole)s	75
2.1. Détermination du taux de conversion des entités NBD en QC lors de la photoisomérisation	77
2.2. Analyse par spectroscopie RMN ¹ H	80
VI. Conclusion	82
VII. Références bibliographiques	84

I. Introduction

Le développement de la recherche dans le secteur de l'énergie et particulièrement dans celui des énergies renouvelables constitue une priorité et un défi important pour la communauté scientifique internationale. Dans des pays où il fait un temps souvent ensoleillé, la conversion de l'énergie solaire en énergie thermique ou électrique constitue un axe de recherche et de développement très encouragé. Les cellules photovoltaïques à base de silicium, bien que très coûteuses ont montré de bonnes durées de vie et de bonnes performances de conversion énergétiques et demeurent à l'heure actuelle la technologie la plus développée.

Toutefois, il existe d'autres alternatives basées sur la photo-isomérisation de structures organiques applicables au stockage et à la conversion de l'énergie solaire. Parmi ces réactions, l'isomérisation de valence du norbornadiène (NBD) sous irradiations photochimiques constitue une thématique qui est toujours d'actualité. Le NBD peut subir sous irradiations une transformation sigmatropique en quadricyclane (QC) qui arrive à emmagasiner par ce processus endothermique jusqu'à 90 KJ/mol. Cette énergie pourra être restituée par un "amorçage" calorifique ou un traitement catalytique.

L'emploi de cette interconversion pour l'élaboration de matériaux utilisables pour le stockage et la conversion de l'énergie solaire, par des processus de polymérisation classiques comme la polycondensation et la polyaddition a été largement exploré. Cependant, la photoconversion NBD/QC n'est possible que par l'ajout d'un agent photosensibilisateur (vu que le motif NBD absorbe peu dans le visible). Ce photosensibilisateur peut être introduit soit en tant qu'additif, soit faire partie des chaînes polymères contenant la structure NBD. Ceci afin de faciliter la photoisomérisation du NBD et d'augmenter le rendement de la conversion énergétique.

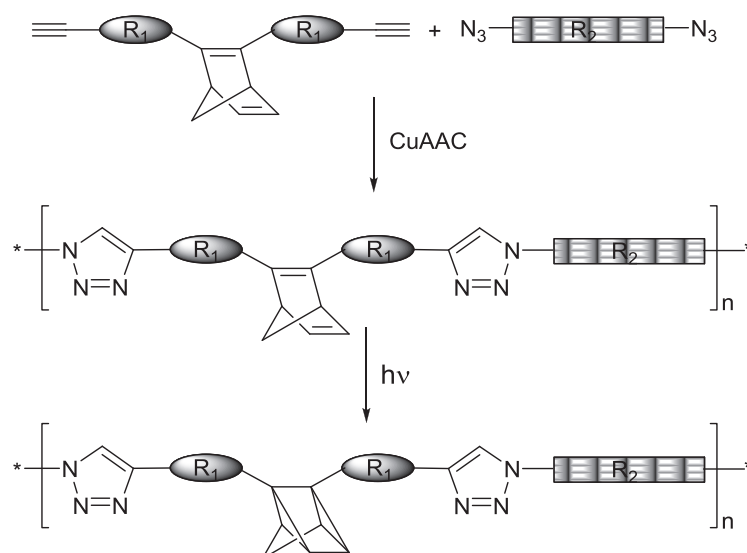
Par ailleurs, la chimie click est un concept qui a été introduit par Sharpless et al.^[1] en 2001 pour décrire un ensemble de réactions qui répondent à plusieurs critères tels que : des conditions expérimentales simples, l'utilisation de solvants bénins, une stéréospécificité, une purification simple et l'obtention de produits stables avec des rendements élevés. Dans ce contexte, une réaction particulière qui est devenue très populaire et applicable dans différents domaines (biologie, chimie organique, sciences des matériaux) est la

cycloaddition-1,3-dipolaire entre un alcyne et un azoture catalysée par le Cu(I) (CuAAC). Grâce à la formation du cycloadduit 1,2,3-triazole très stable et à la simplicité de cette réaction et à sa fiabilité, elle réaction a été largement utilisée dans la chimie des polymères durant ces dernières années en tant qu'outil efficace de polymérisation et de fonctionnalisation.

Dans cette optique, le travail décrit dans ce chapitre consiste à synthétiser de nouveaux poly(1,2,3-triazole)s à structures NBD par polyaddition de monomères NBD-bis-acétyléniques (A-A) avec des diazotures (B-B). Le choix structural de tels monomères sera effectué sur la base de groupements chromophores afin d'augmenter la photoréactivité du NBD. De par sa structure, le noyau 1,2,3-triazole formé au cours du processus de polyaddition pourrait contribuer à son tour, en tant qu'un chromophore, à l'augmentation de la photoréactivité et à la stabilité thermique des matériaux envisagés.

Ce chapitre est divisé en trois parties.

- La première partie décrit brièvement la synthèse de poly(1,2,3-triazole)s linéaires par CuAAC à partir de monomères dialcynes et diazotures.
- Une nouvelle approche de synthèse de polymères à structures norbornadiènes par polyaddition CuAAC fera l'objet du deuxième volet de ce chapitre (Schéma 1).



**Schéma 1 : Polyaddition CuAAC de monomères NBD-bis-acétyléniques (A-A)
avec des diazotures (B-B)**

Nous y présenterons en premier lieu la synthèse de deux monomères dialcynes contenant le motif NBD et possédant des groupements éther ou ester ainsi que six monomères diazotures aromatiques. En deuxième lieu, nous y exposerons les résultats de synthèse et la caractérisation des poly(1,2,3-triazole-NBD)s obtenus à partir de la combinaison de ces différents. L'étude de l'influence de la structure chimique des monomères (ester, éther, chromophore) sur le comportement final de ces polymères sera également abordée.

Le dernier volet de ce chapitre concernera l'étude des propriétés photochimiques des poly(1,2,3-triazole)s synthétisés sous forme de films. L'efficacité de la interconversion NBD/QC au sein des poly(1,2,3-triazole)s sera pour la première fois mise en évidence par spectroscopie de RMN ^1H .

II. Polyaddition par CuAAC de monomères difonctionnels type AA+BB

Les multiples avantages de la réaction CuAAC en font un outil efficace pour la construction de matériaux polymères. Plusieurs travaux, ont fait l'objet de synthèse de différents polymères linéaires obtenus par une polyaddition CuAAC à partir de monomères dialcynes et diazotures.^[2-4] Cette partie a pour but d'illustrer les principaux travaux appliquant la réaction de CuAAC pour la synthèse de poly(1,2,3-triazole)s à partir de monomères de type AA+BB.

Le premier exemple d'utilisation de la CuAAC comme outil de polyaddition a été rapporté en 2004 par Finn et al. en tant qu'étude préliminaire pour la synthèse de matériaux adhésifs réticulés.^[5] Ces auteurs ont synthétisé un poly(1,2,3-triazole) linéaire à partir de deux monomères difonctionnels en milieu hydro-alcoolique (Schéma 2). Le polymère **1** ainsi obtenu est insoluble dans une majorité de solvants, à l'exception du DMSO à chaud ce qui rend impossible son analyse par SEC. Sa masse molaire estimée par spectrométrie de masse est de l'ordre de $12\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

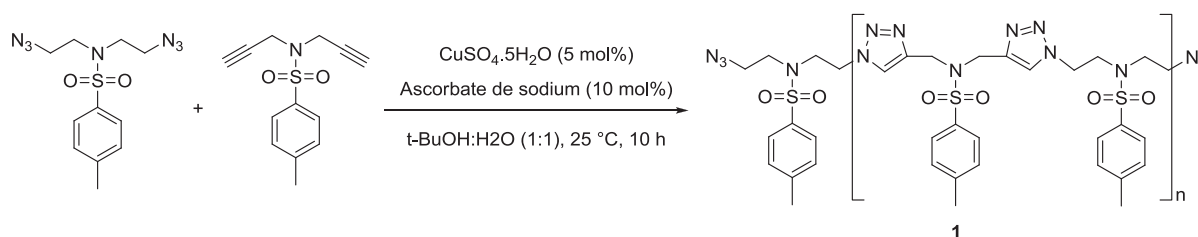


Schéma 2 : Poly(1,2,3-triazole) linéaire préparés par polyaddition CuAAC en solution rapportés par Finn et al ^[5]

D'un autre côté et dans le cadre de la mise au point d'une nouvelle famille de glycopolymères, la polyaddition CuAAC a été mise à profit par l'équipe de Reineke et al.^[6] d'une part et l'équipe de Khosravi et al.^[7] d'autre part pour la préparation de poly(1,2,3-triazole)s renfermant un motif tréhalose dans l'unité de récurrence (Schéma 3).

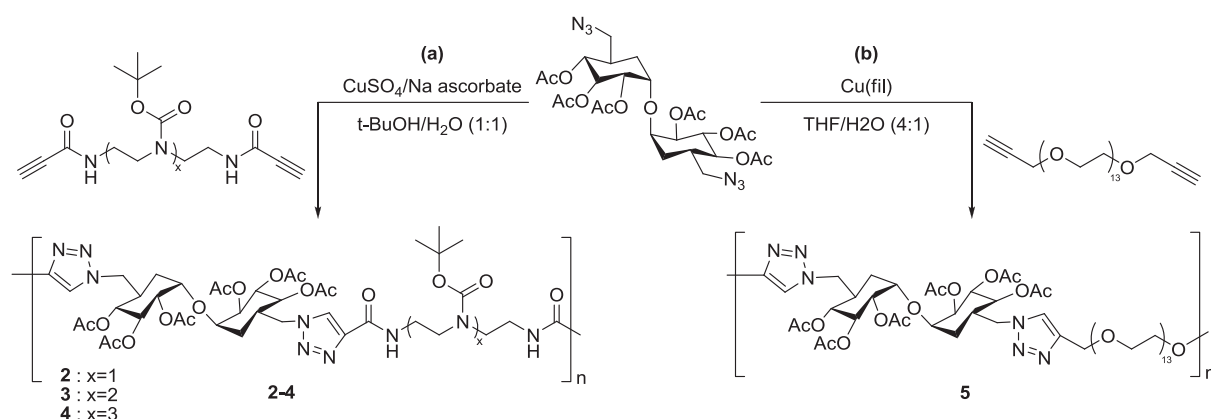


Schéma 3 : Synthèse de glyco-poly(1,2,3-triazole)s par CuAAC rapportés par Reineke^[6] et Khosravi^[7]

Ces glyco-poly(1,2,3-triazole)s sont obtenus à partir du même diazoture à base de tréhalose avec un oligoamide- α,ω -diéthynylé (voie a) ou avec un polyéthylène glycol- α,ω -diéthynylé (voie b). Les deux types de poly(1,2,3-triazole)s sont solubles dans l'eau et de masses molaires très proches (Tableau 1).

Tableau 1 : Résultats obtenus par SEC des glyco-poly(1,2,3-triazole)s 2-4 et 5 rapportés par Reineke^[6] et Khosravi^[7]

Polymères	Temps (h)	M_n (KDa)	\bar{D}
2	24	34	1,3
3	6	39	1,2
4	4	40	1,2
5	24	34	1,5

Reineke et al.^[6] se sont intéressés ensuite à l'étude de l'influence de la taille des oligoamides utilisés ($x = 1,2,3$) sur la vitesse de la réaction et les masses molaires des poly(1,2,3-triazole)s résultants **2-4**. Ils ont noté que l'augmentation de la taille des oligoamides permet de réduire le temps de la réaction et aboutir à des masses molaires plus élevées. Ces glyco-poly(1,2,3-triazole)s se révèlent être de bons candidats pour la vectorisation d'ADN.

Khosravi et al.^[7] ont rapporté que les propriétés thermiques du glycopolymère **5** sont affectées par la structure du tréhalose. Ils ont mis en évidence par ATG, une différence de 35 °C de perte en masse par rapport à un PEG.

En 2012, Bernard et al. ont développé autres types de glyco-poly(1,2,3-triazole)s à partir du diazoture **6** et le bis(propargyloxy)butane **7** (Schéma 4).^[8]

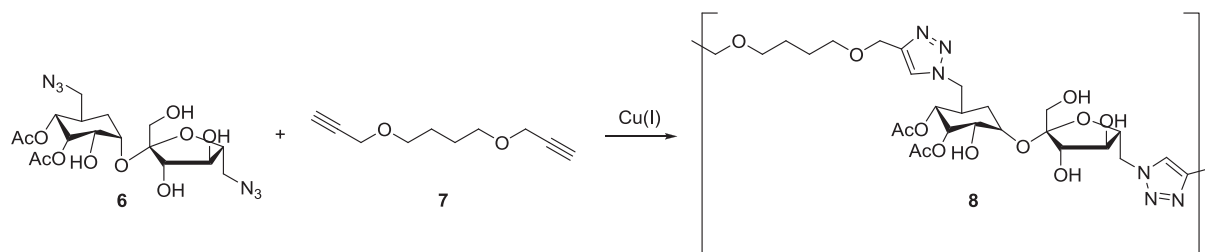


Schéma 4 : Synthèse du glyco-poly(1,2,3-triazole) par CuAAC rapporté par Bernard et al. ^[8]

Ces auteurs ont rapporté que la polymérisation en présence de $\text{CuIP}(\text{OEt})_3$ est très rapide et permet d'atteindre 75 % de conversion au bout de 30 min. Cependant le glycopolymère résultant **8** est insoluble dans l'eau. Pour remédier à cela, la polymérisation de tels monomères a été ensuite réalisée par miniémulsion (huile/eau) (dans des conditions de polymérisation interfaciale) en présence du système catalytique CuSO_4 /ascorbate de sodium pour aboutir à des glyconanocapsules de 200 nm de diamètre.

Récemment, de nouveaux dialcynes à base d'oligoamines ont été synthétisés par Li et al.^[9] pour les faire réagir par la suite avec des diazotures à chaînes aliphatiques ou disulfides par CuAAC conduisant ainsi à de nouveaux poly(1,2,3-triazole)s ayant les propriétés de porteurs de gènes. Dans le même esprit, la polyaddition par CuAAC a été utilisée pour la synthèse de polypeptides sous micro-ondes ce qui a permis de réduire considérablement le temps de réaction.^[10]

Deux tentatives de synthèse de nouveaux polyéthylèneglycols linéaires multifonctionnels comportant des unités 1,2,3-triazoles ont été réalisées par Wang et al.^[11,12] A cet effet, les auteurs ont préparé dans un premier temps un PEG α,ω -diéthynylé comportant des extrémités amides et deux diazotures (Schéma 5).

La polymérisation de ces précurseurs est ensuite effectuée en présence d'un PEG mono-éthynylé (utilisé en tant que bloqueur de chaîne pour inhiber la gélification) et d'un ligand le tris-(hydroxy-propyltriazolylméthyl)amine THPTA.

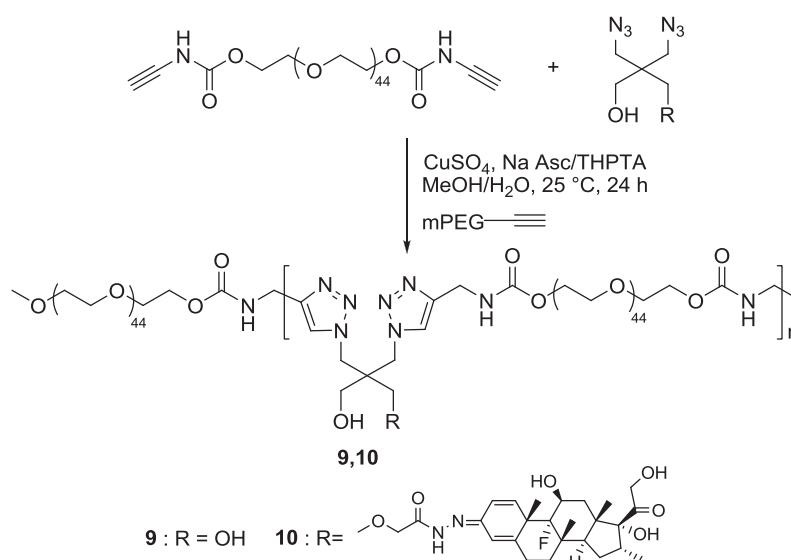


Schéma 5 : PEGs multifonctionnels préparés par polyaddition CuAAC rapportés par Wang ^[11,12]

Les masses molaires obtenues pour les PEGs **9** et **10** sont respectivement de 24 KDa et 17 KDa avec une dispersité voisine de 3 pour chacun de ces PEGs. L'intérêt de tels polymères réside dans la possibilité de pré-fonctionnalisation du diazoture. Les fonctions pouvant être introduites de cette manière au cœur du PEG lui ouvrent des possibilités d'être exploité dans le domaine biomédical.

D'autres études se sont intéressées aux propriétés de gélification de poly(1,2,3-triazole)s linéaires. Diaz et al. ^[13] ont étudié la formation d'organogels formés par interaction de différents poly(1,2,3-triazole)s linéaires avec le DMSO (Schéma 6). En effet, il apparait que les polymères possédant un ou plusieurs groupes sulfonyles présentent des propriétés organo-gélifiantes dans ce solvant, permettant la formation de gels thermoréversibles d'une grande densité et stabilité. Ces travaux soulignent également l'importance des interactions cuivre-triazole dans le processus de gélification. Les ions Cu favorisent visiblement la réticulation physique des chaînes polymères.

Hecht et al. se sont intéressés à leur tour à la formation de métallosupramoléculaires par complexation de cations métalliques (Zn^{2+} , Fe^{3+} , Eu^{3+}) par des poly(1,2,3-triazole)s aromatiques. ^[14] La synthèse de poly(1,2,3-triazole)s organométalliques a fait aussi l'objet de deux travaux dont la polyaddition de précurseurs diazotures et dialcynes a été catalysée soit par le rhuthénium selon Tyler et al. ^[15] ou par le cuivre selon Kowolik et al. ^[16]

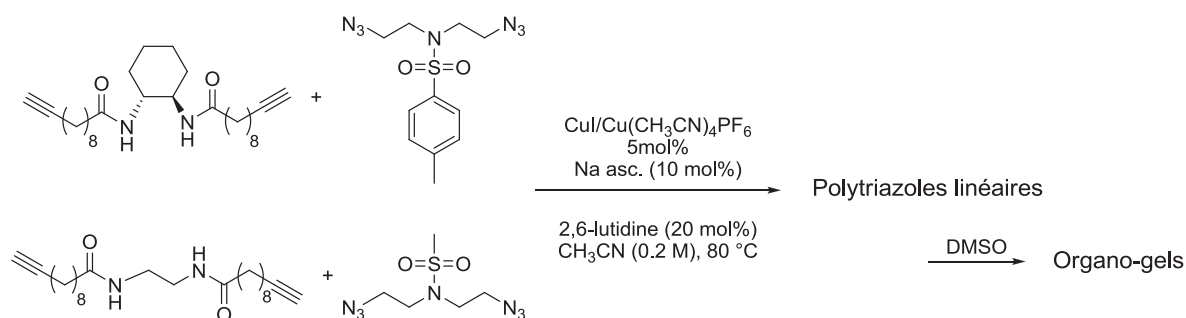


Schéma 6 : Préparation d'organo-gels rapportés par Diaz et al.^[13]

Grâce à la structure pseudo-aromatique du noyau 1,2,3-triazole, des travaux ont été développés pour la synthèse de nouveaux polymères conjugués à partir de diazotures et dialcynes. L'article publié par Reek et al. en 2005, décrit l'élaboration de poly(1,2,3-triazole)s ayant de bonnes propriétés optiques (Schéma 7).^[17]

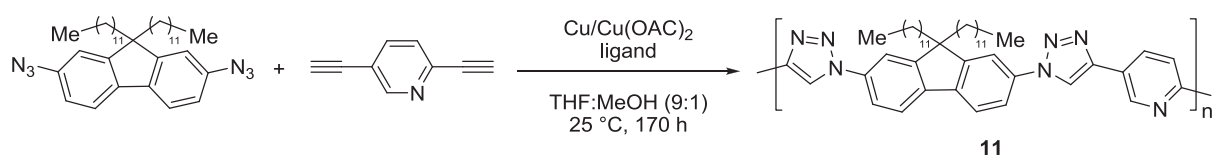


Schéma 7 : Poly(1,2,3-triazole) conjugué préparé par polyaddition CuAAC rapporté par Reek^[17]

La polymérisation des précurseurs dialcynes et diazotures aromatiques a eu lieu en milieu organique en présence d'un catalyseur de type Cu(II)/Cu(0) associé à un ligand pendant un temps relativement long (170 h). La masse molaire du polymère **11** obtenu est de 48 000 g/mol.

Dans le même cadre, Bielawski et al.^[18] ont rapporté en 2011 la synthèse d'une série de poly(1,2,3-triazole)s conjugués à structures carbazoles de propriétés photoluminescentes pouvant être employés dans la fabrication des diodes. Les conditions optimales pour l'obtention de ces polymères sont résumées dans le Schéma 8.

La polyaddition du diazote carbazole **12** et du dialcynes arénique **13** a lieu en présence de CuI et de N,N-diisopropyléthylamine (DIPEA) dans un mélange de solvants (THF/MeCN). Le poly(1,2,3-triazole) **14** résultant possède une masse molaire de l'ordre de 5 400 g/mol, une température de décomposition correspondant à 5% de perte en masse égale à 270 °C et émet une lumière bleue à 448 nm lors des analyses de fluorescence.

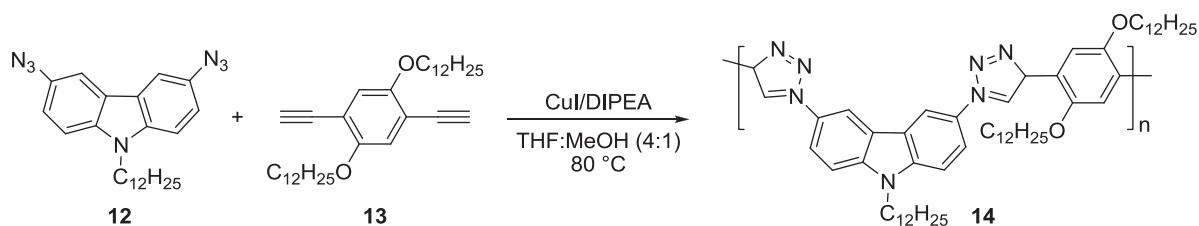


Schéma 8 : Poly(1,2,3-triazole) conjugué à structure carbazole rapporté par Bielawski ^[18]

Dans le même thème, Cheng et al. ^[19-21] ont élaboré des polymères conjugués pouvant servir comme capteurs fluorescents de métaux ioniques à partir d'un diazoture phénolique et trois dialcynes aromatiques (Schéma9).

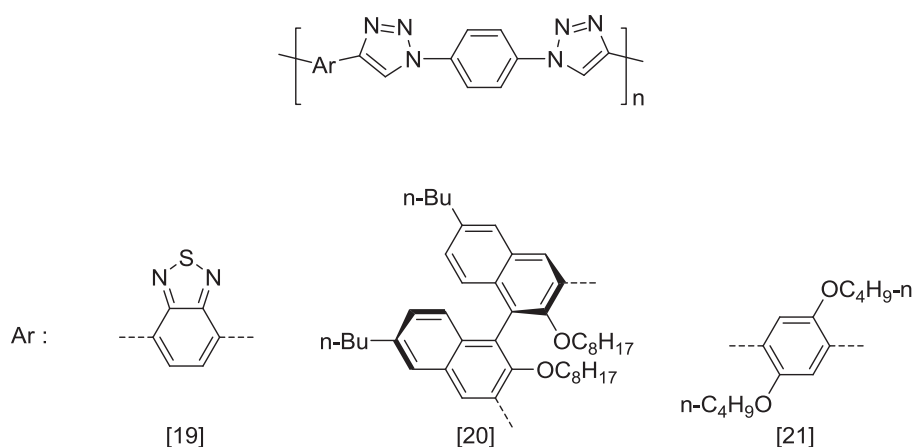


Schéma 9: Polymères conjugués rapportés par Cheng ^[19-21]

D'autres monomères bio-sourcés à base de dianhydrohexitols ont été exploités par l'équipe de Drockenmuller ^[22] dans la synthèse de poly(1,2,3-triazole)s linéaires. Ces derniers ont été préparés à partir de stéréoisomères de dianhydrohexitols fonctionnalisés dialcynes et diazotures (Schéma 10). La polymérisation a lieu dans le DMSO en présence de CuI(P(OEt)₃) comme catalyseur associé à la triéthyle amine comme ligand. Les poly(1,2,3-triazole)s **21-29** obtenus présentent des masses molaires comprises entre 8 000 et 17 000 g/mol. La stabilité thermique de ces polymères présente des valeurs élevées de T_{d10} variant de 324 à 347 °C.

L'analyse par DSC a révélé un caractère amorphe pour tous ces poly(1,2,3-triazole)s avec des T_g variant de 125 à 166°C. Ces températures élevées sont dues à la rigidité combinée des motifs dianhydrohexitol et 1,2,3-triazole. Les auteurs ont ensuite étudié les relations entre la stéréochimie des monomères utilisés et les propriétés thermiques de ces poly(1,2,3-triazole)s. Ils ont noté que la configuration *R* des carbones C-2 et C-5 des monomères **15** et **18** est à l'origine de l'obtention du poly(1,2,3-triazole) **21** possédant la T_g la plus élevée.

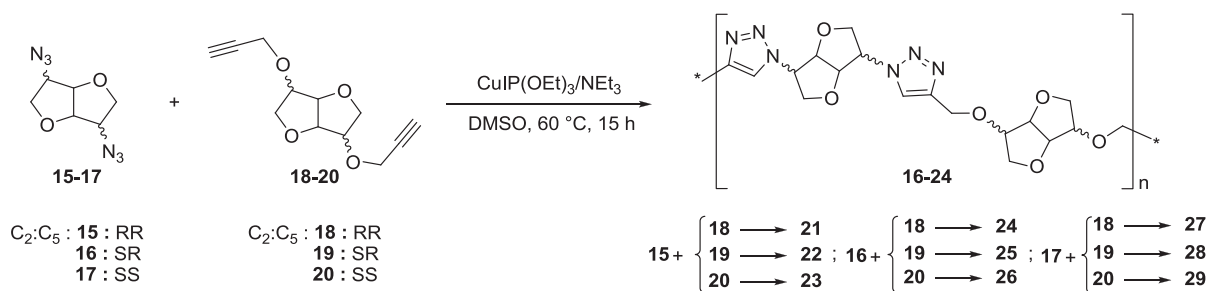


Schéma 10 : Poly(1,2,3-triazole)s biosourcés à base de dianhydrohexitols rapportés par Drockenmuller^[22]

Les polymères fluorés sont connus pour leur stabilité thermique élevée. Les premiers poly(1,2,3-triazole)s fluorés obtenus par polyaddition de précurseurs dialcynes et diazotures catalysée par le Cu(I) ont été explorés par Qing et al. en 2006.^[23] Ces auteurs ont étudié l'influence de l'introduction de PEG de différentes masses sur la croissance des chaînes. Ils ont remarqué qu'un PEG de petite taille est suffisant pour l'obtention de masses molaires importantes de l'ordre de 20 780 g/mol. Contrairement au PEG-600 qui semble perturber le mécanisme catalytique et conduire à des masses molaires moindres.

D'autre part, Calleja et al.^[24] ont synthétisé, en 2010, de nouveaux poly(1,2,3-triazole)s à chaîne fluorée ayant des stabilités thermiques et thermo-oxidative importantes allant jusqu'à 550 °C (Schéma 11).

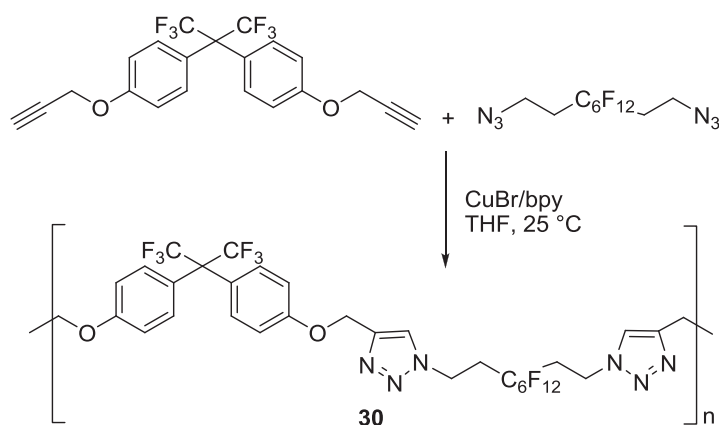


Schéma 11 : Synthèse de poly(1,2,3-triazole)s fluorés décrits par Calleja^[24]

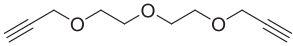
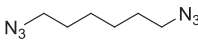
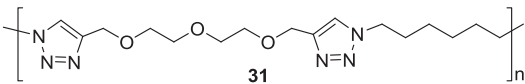
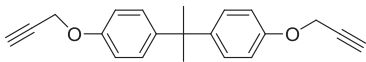
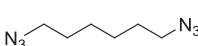
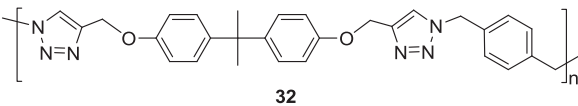
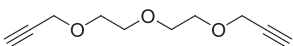
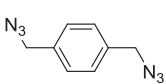
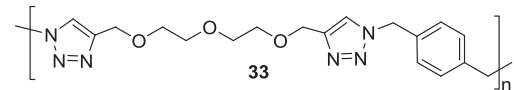
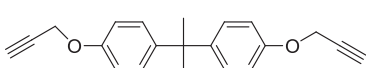
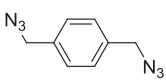
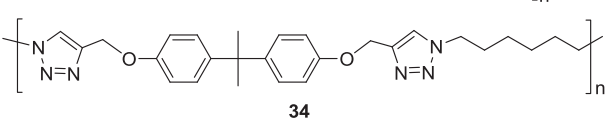
La réaction a lieu en présence de CuBr/2,2'-bipyridine dans le THF et à température ambiante afin d'obtenir le poly(1,2,3-triazole) **30** ayant une masse molaire de l'ordre de 37 000 g.mol⁻¹ avec un \bar{D} proche de 2. L'analyse par DSC a démontré une nature amorphe de ce dernier avec une T_g de 60 °C. L'analyse réalisée par ATG sous atmosphère d'air montre une stabilité thermo-oxidative assez élevée (270 °C), quant à la mesure de la stabilité

thermique (sous atmosphère d'azote) le thermogramme ATG montre deux paliers de températures : 300-473 °C correspondant à 40 % de perte en masse attribuée à la rupture de la liaison CH₂-N et au-delà de 473 jusqu'à 600 °C s'agit de la décomposition des unités aromatiques et 1,2,3-triazoles.

Restant dans le même contexte, la stabilité associée au noyau 1,2,3-triazole a incité beaucoup de chercheurs à exploiter la synthèse de polyéthers, polyesters et polyimides en se basant surtout sur la polyaddition CuAAC.^[25 -28]

Dans leur article publié en 2008, l'équipe de Drockenmuller et al. ont décrit la préparation de quatre poly(1,2,3-triazole)s **31-34** à liaisons éthers à partir des monomères dialcynes et diazotures représentés dans le Tableau 2.^[25] La polymérisation a été conduite dans le CHCl₃ pendant 15 h à 45 °C et en présence de Cu(PPh₃)₃Br/DIPEA.

Tableau 2 : Poly(1,2,3-triazole)s à liaisons éthers 26-29 et leurs monomères précurseurs

Dialcynes	Diazotures	Poly(1,2,3-triazole)s
		
		
		
		

Contrairement aux poly(1,2,3-triazole)s **31-33** le polymère **34** est soluble dans le CHCl₃ ce qui a permis son analyse par SEC. La masse molaire obtenue est de l'ordre 11 000 g/mol avec une valeur de \bar{M}_w de 1,56. Lors des analyses thermiques il s'est avéré que le poly(1,2,3-triazole) **31** est semi-cristallin alors que les autres **32-34** sont amorphes avec des valeurs de T_g comprises entre 63 et 113 °C et qui augmentent avec le nombre de groupements aromatiques présents dans les unités monomères. Des analyses par ATG ont montré que cette série de polyéthers présente des stabilités thermiques élevées avec des valeurs de températures à 5% de perte de masse (T_{d5}) comprises entre 305 et 360 °C grâce à la présence du noyau 1,2,3-triazole.

Nagao et Takasu ^[26,27] ont développé ultérieurement une série de polyesters ayant de bonnes propriétés thermiques à partir de monomères dialcynes à liaisons esters et de diazotures aliphatiques. Nous décrivons ici la synthèse de deux exemples de ces polyesters **35** et **36** (Schéma 12). La polymérisation des monomères AA et BB a été réalisée dans le DMF à 60 °C en utilisant un catalyseur de type CuBr et a permis d'obtenir de hautes masses molaires allant jusqu'à 70 000 g/mol. ^[26]

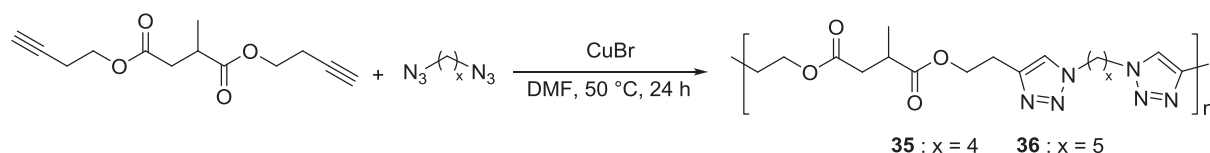


Schéma 12 : Synthèse de polyesters par CuAAC décrits par Nagao et al. ^[26]

Il a été montré que les propriétés thermiques des poly(1,2,3-triazole)s synthétisés dépendent essentiellement de la longueur de la chaîne aliphatique du diazoture. En effet, le poly(1,2,3-triazole) **35** possède une $T_g = 14\text{ °C}$ et une $T_m = 125\text{ °C}$, contrairement au poly(1,2,3-triazole) **36** qui possède une $T_g = -4\text{ °C}$ et une $T_m = 52\text{ °C}$. Ceci est dû à la présence d'un groupement méthylène (CH_2) supplémentaire entre les deux unités 1,2,3-triazoles. Ces auteurs ont aussi décrit que la synthèse de tels poly(1,2,3-triazole)s à liaisons esters pouvait être réalisée à partir de dialcynes et de monomères dibromés dans les mêmes conditions opératoires mentionnées précédemment en présence d'azoture de sodium. ^[27] Au fur et à mesure du déroulement de la réaction, les fonctions azotures se forment pour polymériser avec les fonctions alcynes (Schéma 13). L'intérêt d'une telle stratégie de polyaddition par CuAAC est de s'affranchir de l'étape de synthèse des diazotures.

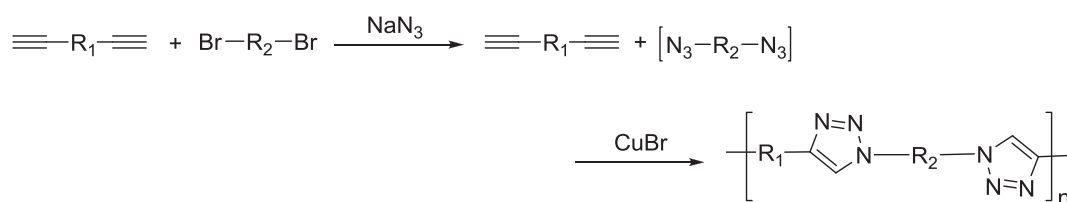


Schéma 13 : Polyaddition CuAAC à partir de précurseurs dialcynes et dibromés. ^[27]

Depuis leur première communication parue en 2010 portant sur la synthèse de poly(1,2,3-triazole)s linéaires à base de PDMS, l'équipe de Reiger ^[29] a publié très récemment un nouveau travail basé aussi sur la synthèse de tels matériaux obtenus à partir de PDMS diazotures et de monomères dialcynes aliphatiques ou aromatiques (Schéma

14).^[30] Ces auteurs se sont intéressés à étudier les différentes relations entre les structures des unités monomères et les propriétés thermiques et mécaniques des poly(1,2,3-triazole)s résultants. Ce travail a montré que la polyaddition par CuAAC associée à la présence d'un ligand de type TBAT (tris-((1-benzyl-1H-1,2,3-triazole-4-yl)méthylamine) (0.5-1éq) stabilisant du catalyseur de cuivre, permet significativement d'accélérer le temps de réaction tout en permettant l'obtention de masses molaires et degrés de polymérisation élevés ($M_{wmax} = 43,5$ kg/mol, $DP_{max} = 124$). Les poly(1,2,3-triazole)s sont obtenus sous différents aspects (solides, élastiques, ou huiles visqueuses) dépendant essentiellement de la nature chimique des unités monomères.

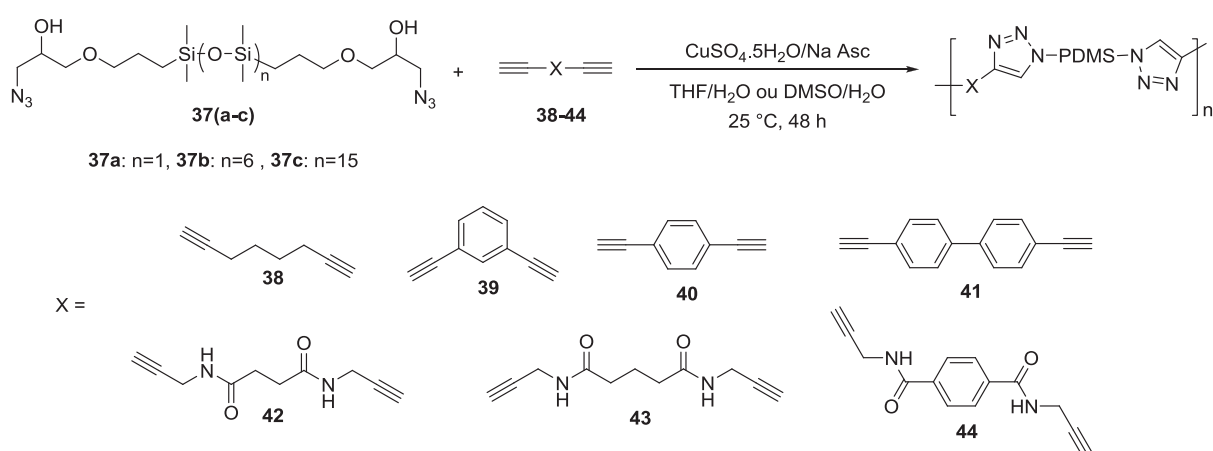


Schéma 14 : Synthèse de poly(1,2,3-triazole)s linéaires à base de PDMS.^[30]

De bonnes propriétés élastiques caractéristiques aux élastomères thermoplastiques ont été obtenues dans le cas des polymères **37b/39** et **37b/40** ayant chacun des segments siloxanes de même taille moyenne ($n=6$) et des segments organiques constituées respectivement d'une seule unité aromatique en position méta ou para. Ceci est démontré, d'une part, par une analyse thermique (DSC) (Tableau 3) à partir de laquelle ces deux poly(1,2,3-triazole)s ont montré un caractère semi-cristallin de $T_m \sim 60$ °C avec une T_g caractéristique des PDMS de l'ordre de -100 °C, et d'autre part, par un essai d'allongement qui a relevé un maximum d'allongement à la rupture de l'ordre de 425% réalisée sous une force standard appliquée (1,9 MPa). Contrairement au polymère **37b/41** ayant deux unités aromatiques qui ont tendance à rendre ce matériau plus fragile (2,48% allongement à la rupture). D'autre part, il s'est avéré qu'une courte chaîne siloxane ($n=1$) ne permet pas d'avoir des T_g voisines de -112 °C (caractéristique du PDMS) résultant ainsi à des matériaux huileux (**37a/38** : $T_g = -11$ °C) ou solides (**37a/39-44** : $T_g \sim -76-27$ °C)). Une longue chaîne de siloxane ($n=3$) est responsable

d'une perte de toute cristallinité due à une forte dilution du segment organique par rapport à celui PDMS (**37c/38-44**).

Tableau 3 : Propriétés thermiques des poly(1,2,3-triazole)s linéaires à base de PDMS.^[30]

Polymères	37a/38	37b/38	37c/38	37a/39	37b/39	37c/39	37a/40	37b/40	37c/40	37a/41	37b/41
$T_m(^{\circ}\text{C})$	-	-	-	-	56	-	144	59	-	-	133
$T_g(^{\circ}\text{C})$	-11	-112	-110	27	-98	-112	-	-103	-116	-	-95
Polymères	37c/41	37a/42	37b/42	37c/42	37a/43	37b/43	37c/43	37a/44	37b/44	37c/44	
$T_m(^{\circ}\text{C})$	-	76	73	-	84	77	-	119	92	-	
$T_g(^{\circ}\text{C})$	-109	-41	-108	-26	-4	-108	-103	-76	-	-	

III. Synthèse et caractérisation des monomères dialcynes et diazotures

La polyaddition par CuAAC type AA+BB, utilise des monomères difonctionnels portant des fonctions alcynes et azotures. Pour l'objectif envisagé, nous étions amenés à préparer dans une première étape des monomères dialcynes à structure NBD comportant des liaisons éther ou ester et une série de diazotures obtenus à partir de réactifs commerciaux.

1. Synthèse des monomères dialcynes à structure NBD

La structure bicyclique du norbornadiène se forme via une cycloaddition de Diels alder [4+2] entre un diène (le cyclopentadiène) et un alcyne di-activé comme diénophile. Pour nos travaux, nous avons utilisé deux types de diénophiles alcynes fonctionnalisés dans le but de préparer deux précurseurs alcool ou acide. Par une réaction d'alkylation ou d'estérification ces précurseurs ont permis l'obtention de deux monomères NBD disubstitués par des éthers et esters.

1.1. Synthèse du monomère NBD diéther

Le monomère dialcyne à structure NBD ayant une liaison de jonction éther a été synthétisé en trois étapes (Schéma 15). Dans une première étape nous avons procédé à une cycloaddition Diels-Alder entre le dicyclopentadiène et le but-2-yne-1,4-diacétate. Cette réaction a eu lieu selon le protocole expérimental rapporté par Muchow et al.^[31]. Elle a eu lieu en absence de solvant, sous pression d'azote (35 bar), à 260 °C et pendant 90 min. À la

fin de la réaction, le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice pour obtenir le 2,3-diméthylacétate-2,5-norbornadiène **1** avec 45 % de rendement.

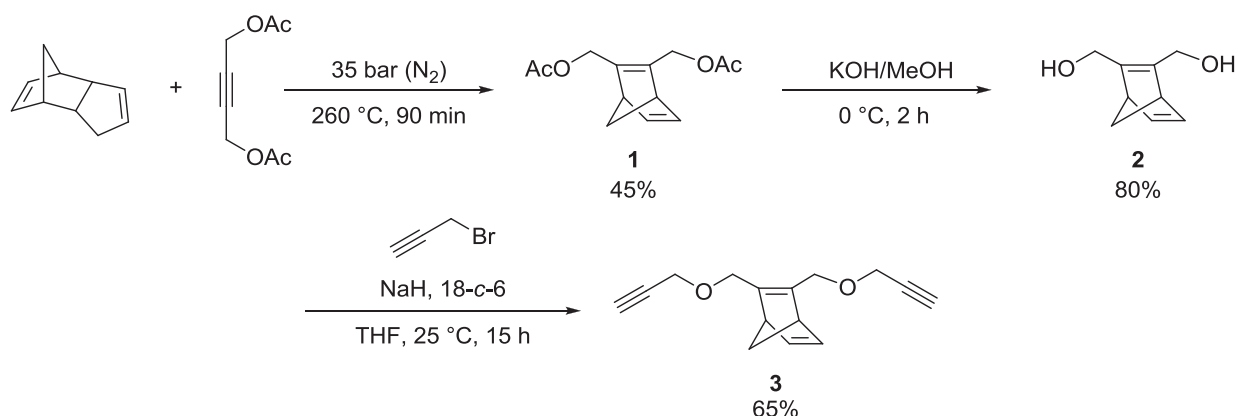


Schéma 15 : Synthèse du monomère NBD bis-acétylénique 3.

Le diacétate **1** formé est par la suite saponifié en diol **2** par une solution de potasse alcoolique à 0°C pendant 2 heures.^[32]

Au cours de la dernière étape, le diol **2** est traité par le bromure de propargyle en présence d'hydruure de sodium dans le THF anhydre.^[25] Après purification sur colonne de silice, le dialcyné NBD **3** est isolé avec un rendement de 65%. La confirmation structurale de ce composé a été déterminée par spectroscopie de RMN 1H , ^{13}C (Figure 1) et par HRMS ($C_{15}H_{17}O_2$: $[M+H]^+ = 229,1043$).

Le triplet caractéristique du proton H_a ainsi que son carbone terminal sont situés à respectivement 2,42 ppm et 74,43 ppm. Nous notons aussi que les pics du réactif intermédiaire **2** n'apparaissent pas dans le spectre proton prouvant que la modification des fonctions alcool est totale.

Les signaux relatifs au motif NBD sont bien présents dans les spectres du proton et du carbone. Les signaux caractéristiques des protons du NBD sont situés H_g à 6,79 ppm, H_f à 3,57 ppm et H_h à 1,99 ppm.

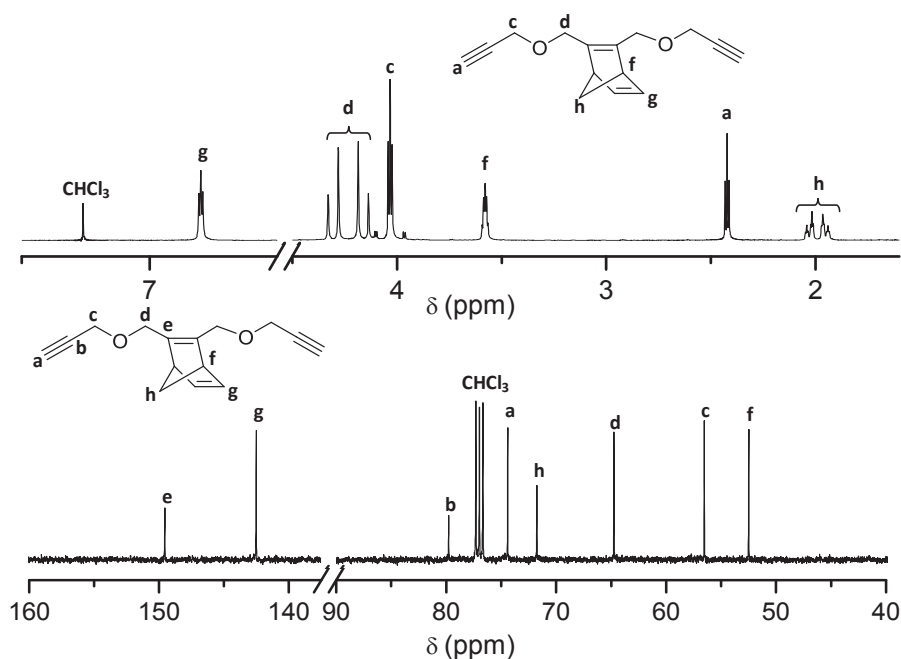


Figure 1 : Spectres de RMN ^1H et ^{13}C du monomère NBD 3 (CDCl_3 , 25 °C).

1.2. Synthèse du monomère NBD diester

La préparation du monomère dialcynes **5** à deux fonctions ester est réalisée en deux étapes (Schéma 16): une cycloaddition de Diels-Alder du cyclopentadiène fraîchement distillé sur l'acide acétylène dicarboxylique suivie d'une estérification par l'alcool propargylique. L'acide 2,5-norbornadiène-2,3-dicarboxylique intermédiaire est obtenu avec 92% de rendement. L'estérification avec l'alcool propargylique est réalisée en présence du dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et de la 4-diméthylaminopyridine (DMAP) dans le dichlorométhane à 25 °C pendant 24 h. Après filtration du produit brut puis purification par chromatographie sur colonne de silice le monomère **5** obtenu se présente sous forme d'un liquide jaunâtre avec un rendement de 80%.

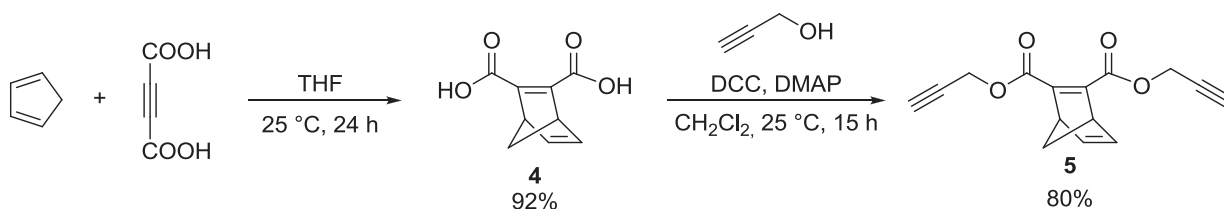


Schéma 16 : Synthèse du monomère dialcynes **5**.

Le dialcynes **5** a été aussi caractérisé par RMN ^1H et ^{13}C et par HRMS ($\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4$: $[\text{M}+\text{H}]^+ = 257,0628$). Le spectre de RMN ^1H représenté dans la Figure 2 laisse apparaître un

triplet centré à 3,56 ppm relatif aux protons H_a de la fonction alcyne et un signal sortant sous la forme d'un doublet situé vers 4,78 ppm relatif aux protons H_c en alpha de la triple liaison. Par ailleurs et comme pour le monomère NBD **3**, nous retrouvons Les pics caractéristiques du NBD H_g , H_f et H_h situés respectivement à 6,98 ; 3,92 et 2,12 ppm. L'estérification est aussi confirmée par la présence d'un signal situé à 163,34 ppm dans le spectre RMN ^{13}C qui correspond au carbone C_d de la fonction ester.

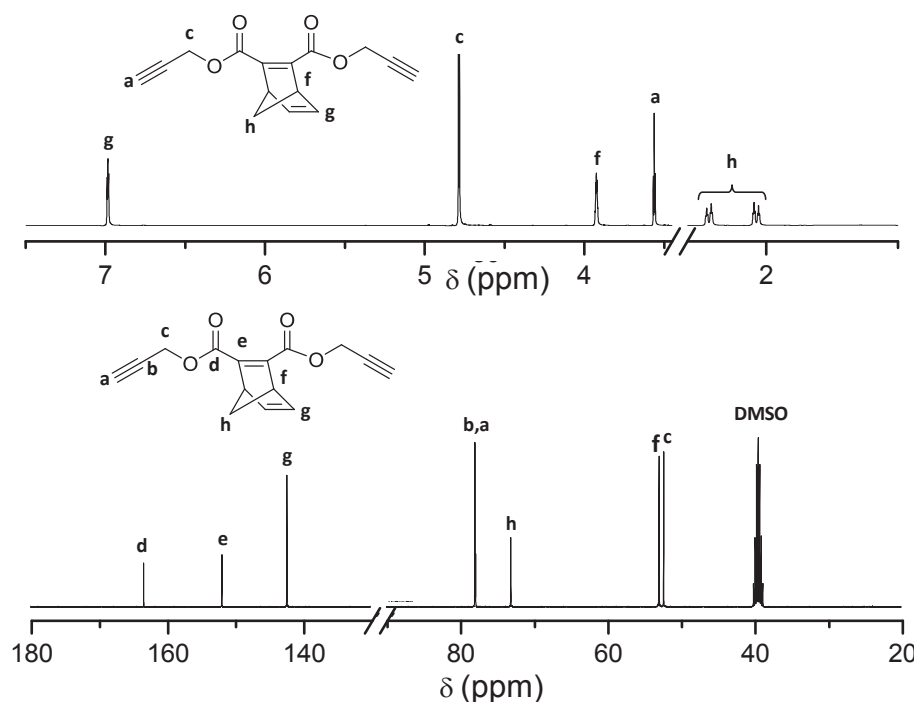


Figure 2 : Spectres de RMN 1H et ^{13}C du monomère NBD diester **5 (DMSO- d_6 , 25 °C).**

Au vu de ces résultats, nous pouvons conclure que les deux monomères **3** et **5** ciblés ont été synthétisés avec des rendements satisfaisants. Au cours de ces synthèses, nous avons noté que la structure photosensible NBD reste stable lors des réactions d'alkylation et d'estérification. La détermination structurale de ces composés par RMN permettra dans la suite du travail de suivre l'évolution de la transformation du NBD en QC après irradiation.

2. Synthèse des monomères diazotures

Le choix structural des diazotures a été étudié de manière à ce que ces monomères renferment des groupements aromatiques pouvant assurer le rôle de chromophores afin de renforcer la photosensibilité du NBD au sein des poly(1,2,3-triazole)s résultants. Une série de diazotures aromatiques a été préparée, dont certains ont été déjà rapportés dans la littérature.

Nous avons préparé dans un premier temps les diazotures aromatiques **6-9** comme le montre le Schéma 17 en adoptant les méthodes décrites dans la littérature.^[33]

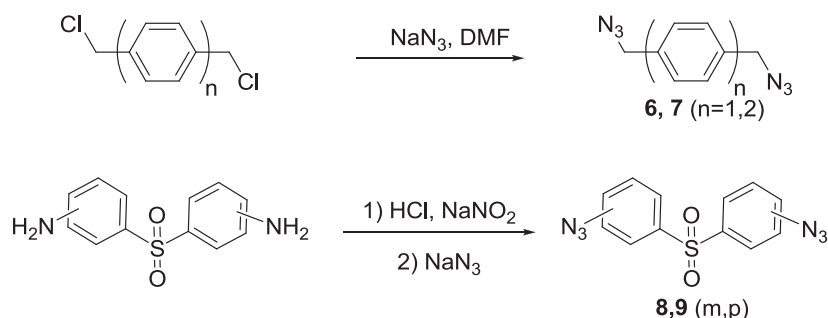


Schéma 17 : Synthèse des monomères diazotures 6-9.

Les diazotures **6** et **7** sont préparés par substitution nucléophile de l' α,α' -dichloro-*p*-xylène ou du 4,4'-bis(chlorométhyl)-1,1'-biphényle par l'azoture de sodium en solution dans le DMF à 60 °C. Après extraction au dichlorométhane et passage sur colonne de gel silice, les composés **6** et **7** sont isolés avec des rendements respectifs de 92 et 90%.

Quant aux diazotures **8** et **9**, ils sont obtenus en deux étapes. Une diazotation à l'aide du nitrite de sodium (NaNO_2) dans un milieu acide suivie d'un ajout d'azoture de sodium. Au bout de 30 min de réaction, une précipitation se produit. Les diazotures **8** et **9** sont isolés par filtration puis recristallisés dans l'éthanol. Leurs rendements respectifs sont de 85 et 83 %. L'analyse de ces quatre diazotures par RMN ^1H et ^{13}C confirme bien leurs structures.

Enfin, nous avons mis au point un cinquième diazoture à base de benzophénone **10** qui n'a jamais été décrit dans la littérature (Schéma 18). Le choix d'un tel diazoture réside dans sa structure. La benzophénone étant connue comme étant un bon groupement chromophore devrait faciliter la photoisomérisation des groupements NBD.

Un large excès de 1,2-dibromoéthane est mis en présence de 4,4'-dihydroxybenzophénone (30 éq. par rapport au dihydroxy benzophénone) dans l'acétone en présence de carbonate de potassium et de l'éther couronne 18-C-6. Après 96h sous reflux, une extraction au dichlorométhane permet d'obtenir l'intermédiaire **10a** avec un rendement de 98%. Ce dernier est utilisé dans l'étape suivante sans purification. La substitution nucléophile des bromures par l'azoture de sodium est réalisée dans le DMF pendant 20h à 60°C. Après passage sur colonne de silice, le diazoture **10** est obtenu avec un rendement de 75%. La

structure de ce produit a été confirmée par HRMS ($C_{17}H_{17}O_3N_6$: $[M+H]^+ = 353,1357$) et par RMN¹H et ¹³C (Figure 3).

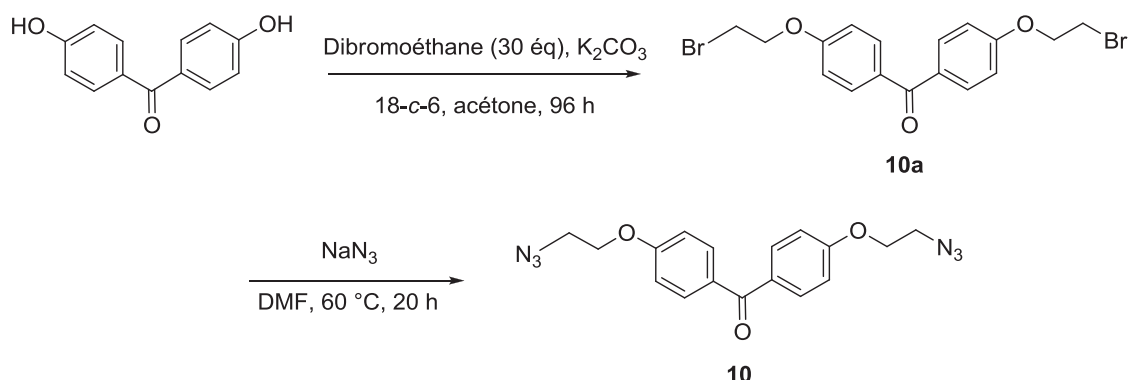


Schéma 18 : Synthèse du diazoture à structure benzophénone 10.

Le spectre de RMN¹H met en évidence la présence des signaux caractéristiques du diazoture **10**. Les signaux des protons **H_a** et **H_b** apparaissent sous forme de triplets centrés respectivement à 3,69 et 4,27 ppm. Quant aux signaux des protons aromatiques, ils se présentent sous forme de deux doublets situés respectivement vers 7,01 et 7,71 ppm.

Le spectre de RMN ¹³C confirme pour sa part la structure du diazoture **10** par la présence des carbones **C_a** et **C_b** situés respectivement vers 49,41 et 67,06 ppm.

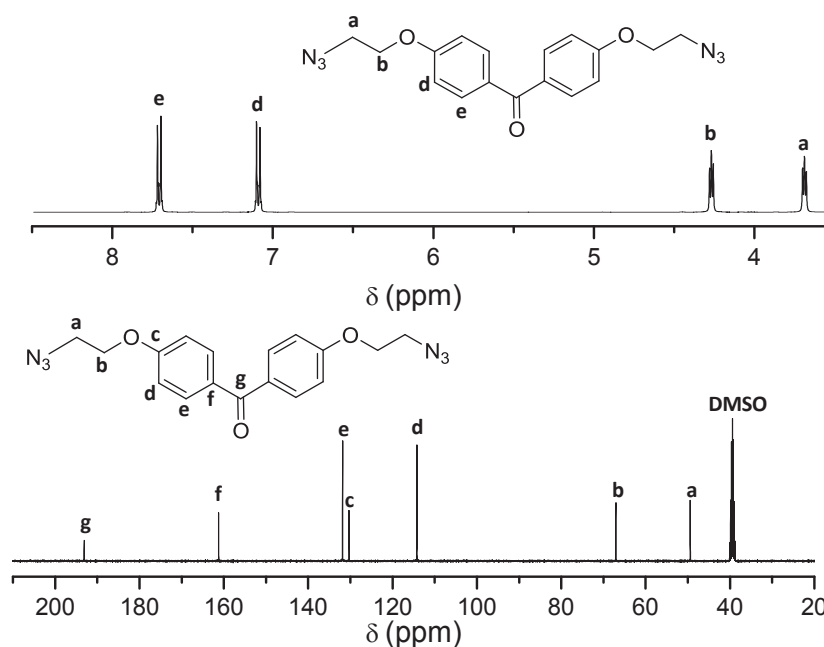


Figure 3: Spectres de RMN ¹H et ¹³C du diazoture 10 (DMSO-*d*₆, 25 °C)

IV. Synthèse et caractérisation d'une série de poly(1,2,3-triazole)s à motif NBD

L'objectif de cette étude est d'utiliser la réaction de CuAAC comme outil de polyaddition pour élaborer de nouveaux poly(1,2,3-triazole)s linéaires photosensibles possédant des structures NBD au sein de la chaîne principale. La première étape consiste à faire réagir les monomères dialcynes à structure NBD **3** et **5** avec les différents diazotures aromatiques **6-10** synthétisés précédemment en présence d'un système catalytique à base de Cu(I).

1. Synthèse des poly(1,2,3-triazole)s en solution

Avant de procéder à la polymérisation, il était nécessaire de vérifier la stœchiométrie des fonctions alcynes et azotures. Ce contrôle a été réalisé par RMN ^1H avant polyaddition. Le spectre d'un mélange des deux monomères dialcyne et diazoture nous a permis de calculer le rapport stœchiométrique à partir des valeurs d'intégration respectives des protons des groupements méthylènes en alpha des fonctions alcynes et azotures.

La réaction des monomères dialcynes **3,5** avec les différents monomères diazotures **6-10** est réalisée en solution en présence du complexe d'iodure de cuivre et de triéthylphosphite ($\text{CuIP}(\text{OEt})_3$) et le diisopropyléthylamine (DIPEA) comme ligand. Cette polyaddition a permis l'obtention de deux séries de poly(1,2,3-triazole)s à motif NBD: les polyéthers (**11-15**) et les polyesters (**16-20**) (Schéma 19).

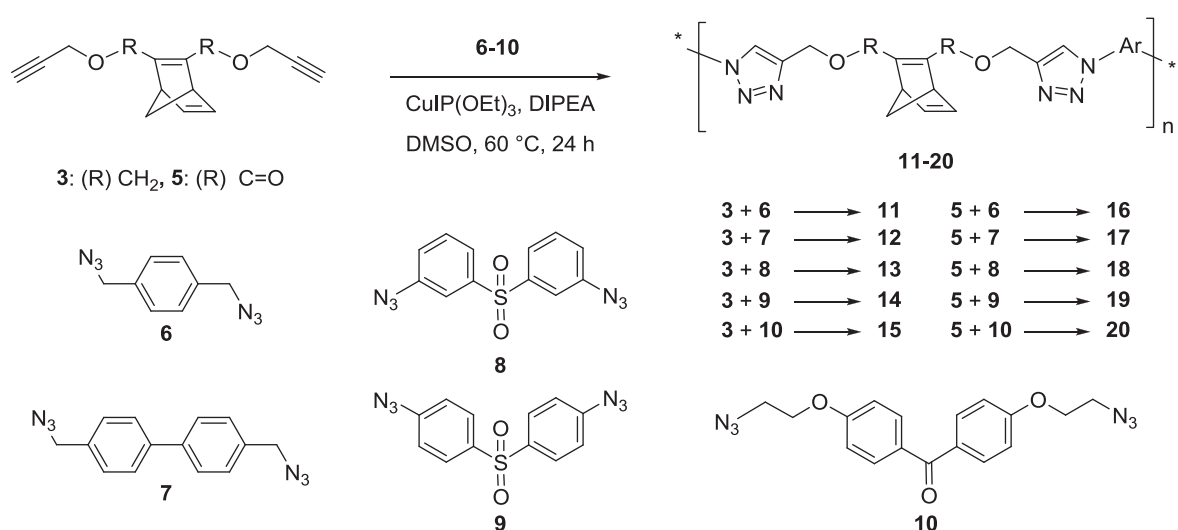


Schéma 19 : Synthèse d'une série de poly(1,2,3-triazole)s 11-20 à motif NBD.

Toutes les polymérisations ont été conduites dans le DMSO à 60 °C pendant 24 h. Les mélanges réactionnels sont ensuite précipités dans le méthanol, filtrés ou centrifugés. Après séchage sous vide à 60°C, les poly(1,2,3-triazole)s **11-20** obtenus se présentent sous forme de poudres dont la couleur diffère d'un polymère à un autre. Les rendements se situent autour de 90%.

2. Étude de solubilité

La solubilité des poly(1,2,3-triazole)s **11-20** a été étudiée afin de déterminer les solvants adéquats pour leurs caractérisations par RMN, SEC et UV-visible ainsi que pour la préparation des films lors de l'étude de leurs propriétés photochimiques. Nous consignons dans le Tableau 4 les résultats des essais de solubilité.

Tableau 4: Solubilité des poly(1,2,3-triazole)s 11-20.

Polymères	MeOH AcOEt	ACN Acétone	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	NMP	DMF	DMSO
11(3+6)	-	-	~	~	+	+	+
12(3+7)	-	-	~	~	+	+	+
13(3+8)	-	-	~	~	+	++	+
14(3+9)	-	-	~	~	~	~	~
15(3+10)	-	-	~	~	~	++	+
16(5+6)	-	-	~	~	+	+	+
17(5+7)	-	-	+	++	++	++	++
18(5+8)	-	-	~	~	++	++	++
19(5+9)	-	-	~	~	++	++	++
20(5+10)	-	-	~	~	+	++	++

(++) soluble à 10 mg/mL ; (+) soluble à 1 mg/mL; (~) partiellement soluble à 1 mg/mL; (–) totalement insoluble à 1 mg/mL

Ces poly(1,2,3-triazole)s s'avèrent insolubles dans le méthanol, l'acétate d'éthyle, l'acétonitrile et l'acétone. Ils sont partiellement solubles dans le chloroforme et le dichlorométhane sauf le poly(1,2,3-triazole) **17**. En revanche, ils sont totalement solubles dans les solvants aprotiques polaires (DMF, DMSO, NMP). Le DMF conviendrait comme éluant pour la détermination de leurs masses molaires par chromatographie à exclusion stérique (SEC).

Le poly(1,2,3-triazole) **14** obtenu par polyaddition entre le dialcyne diéther **3** et le diazoture sulfoné **9** n'est soluble dans aucun des solvants utilisés dans cette étude. Il n'a donc pas été possible de le caractériser.

3. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique

À l'exception du polyéther **14** qui est insoluble dans tous les solvants utilisés dans l'étude précédente, la détermination des masses molaires des poly(1,2,3-triazole)s obtenus a été effectuée par SEC dans le DMF. La Figure 4 montre les tracés SEC des polyéthers **11-13** et **15** et des polyesters **16-20**. Les résultats de cette analyse sont reportés dans le Tableau 5.

Tous les tracés de ces polymères présentent un pic monomodal. Une calibration conventionnelle basée sur des standards de polystyrènes nous a permis de calculer les masses molaires moyennes. Ces dernières sont assez élevées allant jusqu'à 43 KDa avec une dispersité comprise entre 1,59 et 2,20 à l'exception du poly(1,2,3-triazole) **11** de $M_n = 16,3$ KDa et qui présente un pic plus étroit.

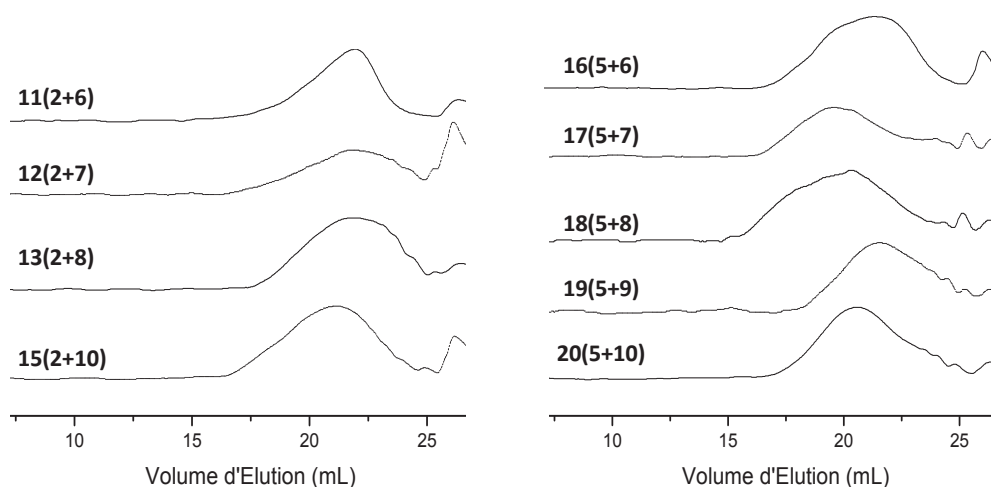


Figure 4 : Courbes SEC des poly(1,2,3-triazole)s 11-13 et 15-20.

Tableau 5 : Masses molaires et dipepersités relatives des poly(1,2,3-triazole)s 11-20

Polymères	11 (3+6)	12 (3+7)	13 (3+8)	14 (3+9)	15 (3+10)	16 (5+6)	17 (5+7)	18 (5+8)	19 (5+9)	20 (5+10)
$M_n(\text{KDa})^a$	16,3	18,3	18,3	-	23,5	19,6	43	19,6	19,6	27,4
\bar{D}	1,59	1,95	1,76	-	1,75	1,77	2,20	1,69	1,69	1,68

^a obtenus à partir des standards de polystyrènes dans le DMF.

4. Analyse par RMN ^1H

À l'exception du polymère **14**, la série de poly(1,2,3-triazole)s **11-20** a été caractérisée par RMN ^1H dans le DMSO deutéré. À titre d'exemple nous présentons dans la Figure 5 la superposition des spectres du poly(1,2,3-triazole) **17** et ses précurseurs : le dialcyne-NBD **5** et le diazoture biphényle **7**.

Dans le spectre correspondant au polymère, la formation du noyau 1,2,3-triazole est confirmée par l'apparition du signal du proton H_A du cycle 1,2,3-triazole à 8,21 ppm. Nous pouvons y noter aussi la disparition totale du triplet correspondant au proton H_a de l'alcyne. Ce spectre laisse apparaître également un déblindage des signaux relatifs aux protons H_b (4,03 ppm) du monomère NBD **5** et H_g (4,39 ppm) du diazoture **7** respectivement vers les signaux H_B (5,61 ppm) et H_G (5,11 ppm).

Ces constations, notées aussi sur les spectres RMN ^1H du reste des polymères obtenus, montrent que toutes les entités réactives ont été consommées ce qui justifie d'une stœchiométrie presque parfaite des fonctions antagonistes appartenant aux monomères mis en jeu et la masse molaire élevée obtenue pour ce polymère qui est de 43 KDa.

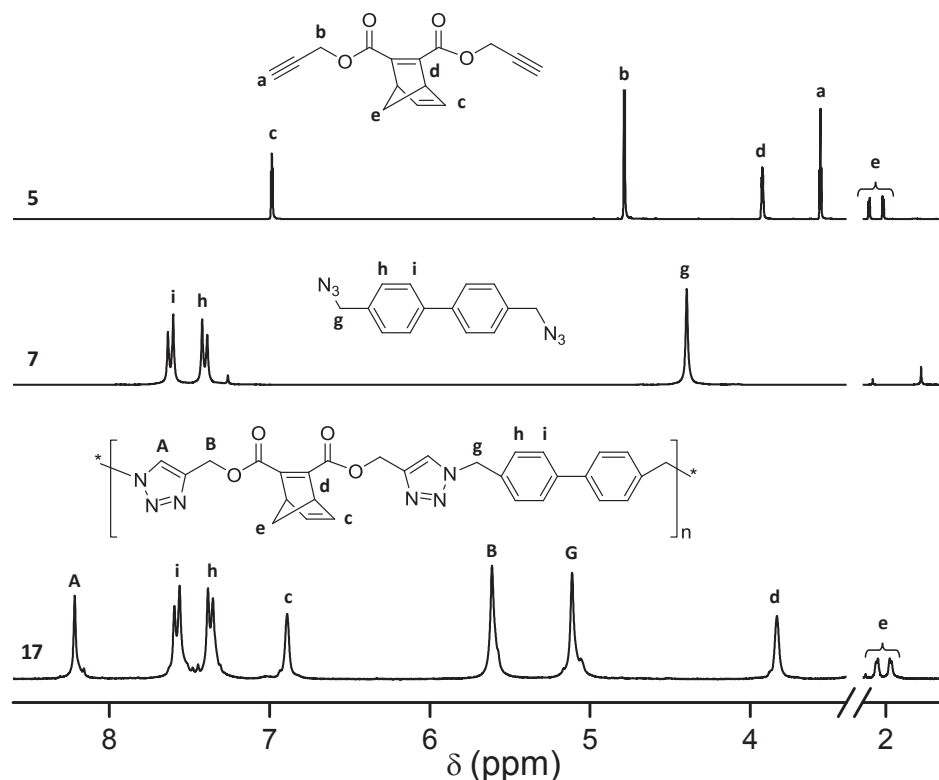


Figure 5 : Superposition des spectres RMN ^1H des monomères dialcyne **5**, diazoture **7** et du poly(1,2,3-triazole) **17** (DMSO- d_6 , 25 °C).

5. Analyses thermiques

L'analyse des propriétés thermiques des poly(1,2,3-triazole)s **11-20** a été réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermogravimétrique (ATG). Le Tableau 6 propose un récapitulatif des résultats obtenus par ces deux techniques.

Tableau 6 : Propriétés thermiques des poly(1,2,3-triazole)s 11-20.

Polym.	11 (3+6)	12 (3+7)	13 (3+8)	14 (3+9)	15 (3+10)	16 (5+6)	17 (5+7)	18 (5+8)	19 (5+9)	20 (5+10)
T_g (°C)	63	93	82	51	67	97	117	96	84	78
T_{d10} (°C) ^a	284	285	175	206	292	241	232	229	246	222

^a Température de dégradation à 10 % de perte en masse

Analyses DSC

Les thermogrammes DSC enregistrés sous atmosphère inerte et avec une vitesse de chauffe de 10°C/min montrent pour tous les poly(1,2,3-triazole)s un seul signal correspondant à une transition vitreuse ce qui justifie de leur caractère amorphe.

Par ailleurs, les T_g des polyéthers **11-15** se situant entre 51 et 93 °C sont inférieures à celles des polyesters **16-20** comprises entre 78 et 117 °C. Cela peut être attribué aux fonctions esters engendrant une certaine rigidité aux macromolécules par rapport aux jonctions éthers flexibles qui tendent, au contraire, à augmenter leur mobilité.

On note également que les valeurs de T_g sont influencées par la nature chimique des monomères diazotures. Au sein d'une même série les T_g les plus élevées correspondent aux polymères issus du diazoture **7** (93 °C pour le polyéther **12** et 117 °C pour le polyester **17**). Quant à l'influence du reste des diazotures sur les T_g des poly(1,2,3-triazole)s des deux séries, elle est variable et ne suit pas nécessairement le même sens.

Analyses ATG

La stabilité thermique des poly(1,2,3-triazole)s a été mesurée par ATG sous atmosphère inerte, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et dans un intervalle de températures allant de 20 jusqu'à 800°C (Figure 6). Les températures de dégradation T_{d10} , calculées à partir de 10% de perte en masse sont comprises entre 175 et 292 °C (Tableau 6). Ces valeurs semblent relativement faibles par rapport à celles rapportées pour d'autres types de polyesters et de polyéthers décrits dans la littérature et résultant d'une

polyaddition CuAAC.^[25, 27,34] De plus et d'après une étude menée par Huang et al.^[35] sur la stabilité d'une résine à base d'un poly(1,2,3-triazole), la rupture au niveau de la liaison C-N extra-cyclique intervient à 400 °C, alors que celle des liaisons C-N et N-N du triazole a lieu à 570 °C.

Ces données bibliographiques laissent suggérer que la présence des liaisons éthyléniques du motif NBD dans ces polymères est à l'origine des valeurs de T_{d10} enregistrées et qui n'excèdent pas 300°C. Dans le même ordre d'idées, il a été noté des T_{d10} comprises entre 267 et 337 °C pour des poly(imide-NBD)s^[36] alors que pour d'autres polyimides dépourvus du motif NBD^[37] ces valeurs sont supérieures à 400 °C.

Les thermogrammes représentés dans la Figure 6 montrent que pour tous ces polymères le processus de dégradation thermique s'effectue en plusieurs étapes. On peut observer des pertes de masse situées vers 200, 350 et 400 °C. Ces valeurs correspondent respectivement à la rupture des liaisons éthyléniques du NBD, des liaisons C-O des fonctions esters ou éthers et des liaisons C-N extracycliques.

Enfin, nous notons dans tous les cas 33 à 41% de résidus charbonnés pour des températures supérieures à 500 °C ce qui est en corrélation avec les résultats décrits dans la littérature.^[34,35]

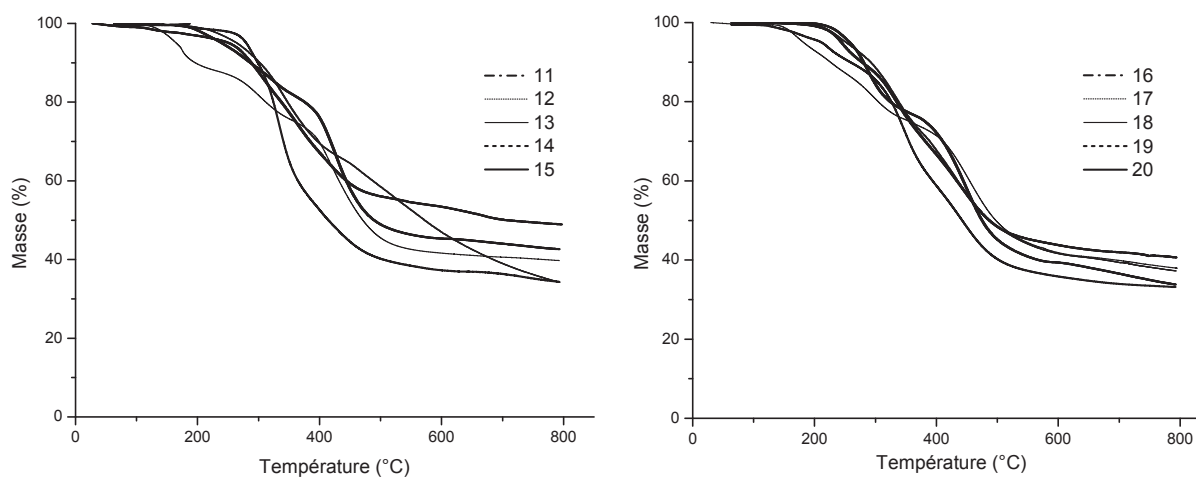


Figure 6 : Thermogrammes ATG des poly(éther-NBD)s 11-15 et des poly(ester-NBD)s 16-20.

V. Photoisomérisation des poly(1,2,3-triazole)s à motif norbornadiène

Dans cette étude, nous nous intéresserons à l'influence des structures chimiques des monomères utilisés sur les propriétés photochimiques de ces matériaux. Elle sera conduite sur des polymères sous forme de films minces obtenus par "spin coating". Les échantillons de films sont préparés en déposant une solution de polymère de faible concentration (0,25%) dans la NMP au centre d'un substrat en quartz maintenu par aspiration sur une tête rotative. En contrôlant l'accélération, la vitesse de rotation ainsi que le temps de fonctionnement, il est possible de produire des films minces de différentes épaisseurs. La force centrifuge permet la répartition uniforme de la matière sur le substrat.

Dans notre cas, des surfaces transparentes sont obtenues permettant ainsi la transmission du faisceau lumineux lors de l'analyse par spectrophotométrie UV-visible.

1. Détermination des bandes d'absorptions UV des poly(1,2,3-triazole)s 11-20

Il est important de connaître, en premier lieu, les bandes d'absorptions UV maximales des 2 séries de polymères afin de nous situer par rapport à la longueur d'onde utilisée pour l'irradiation. Dans la Figure 7, nous présentons les spectres UV obtenus par un balayage des longueurs d'ondes de 500 jusqu'à 200 nm.

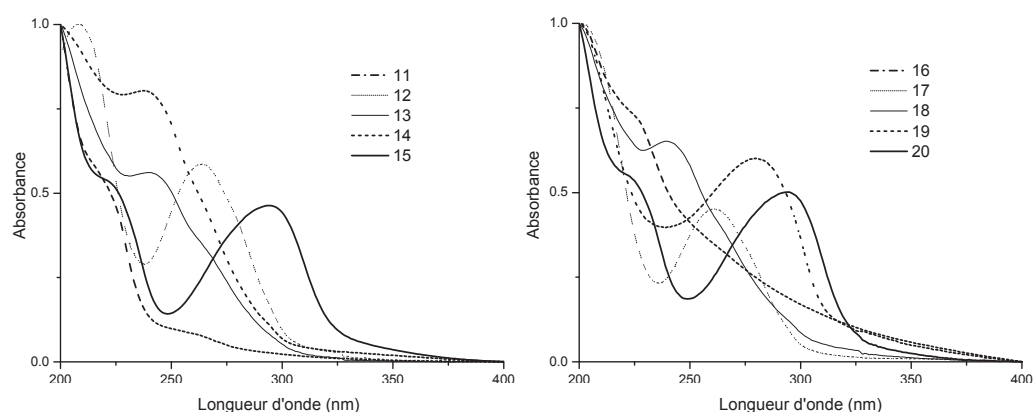


Figure 7 : Spectres d'absorption UV des poly(éther-NBD)s 11-15 et des poly(ester-NBD)s 16-20

À l'exception du polyéther **14** et du polyester **19**, nous remarquons le même profil des spectres d'absorption pour tous ces polymères. Les longueurs d'ondes correspondant aux maximums d'absorption (λ_{\max}) sont comprises entre 225 et 290 nm pour chacun des polyéthers et polyesters (Tableau 7).

Tableau 7 : Longueurs d'ondes maximales d'absorption UV des poly(1,2,3-triazole)s 11-20.

Polym.	11 (3+6)	12 (3+7)	13 (3+8)	14 (3+9)	15 (3+10)	16 (5+6)	17 (5+7)	18 (5+8)	19 (5+9)	20 (5+10)
λ_{max}^a (nm)	225	260	240	240	290	225	260	240	275	290

^a obtenus par spectrophotométrie UV-visible avec des échantillons de films minces

Les liaisons éthers ou esters ne montrent pas une influence significative sur les valeurs λ_{max} de ces polymères. En revanche, il semble que ces valeurs sont étroitement liées à la nature du diazoture employé. Pour les deux séries de polytriazoles l'ordre suivant a été noté: λ_{max} (diazoture **6**) < λ_{max} (diazoture **8**) < λ_{max} (diazoture **7**) < λ_{max} (diazoture **9**) < λ_{max} (diazoture **10**). Autrement dit les valeurs de λ_{max} dépendent essentiellement de la nature des groupements chromophores introduits dans la chaîne polymère via le diazoture.

Cette étude préliminaire a permis de classer les poly(1,2,3-triazole)s synthétisés suivant leurs λ_{max} qui est un paramètre essentiel pour l'étude des propriétés photochimiques. Au cours de cette étude nous nous limiterons aux polymères **12**, **15**, **17**, **19** et **20** qui possèdent les λ_{max} les plus élevées.

2. Irradiation UV des poly(1,2,3-triazole)s

L'irradiation UV des polymères choisis permet la transformation des structures NBD qu'ils contiennent en QC (Schéma 20). Nous nous intéresserons uniquement à la conversion NBD→QC sans l'emploi de photosensibilisateurs.^[38-40]

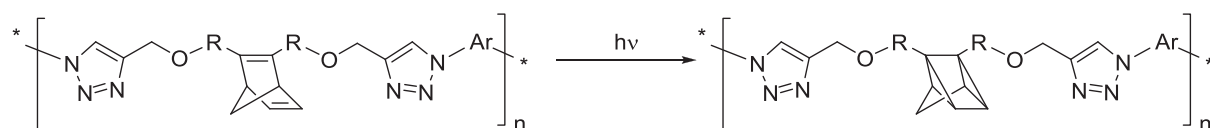


Schéma 20 : Conversion des poly(triazole-NBD)s sous irradiations

Les échantillons de films sont exposés pendant 300 min à un rayonnement UV émettant à 365 nm dans une chambre d'irradiation type Honle UVACUBE 400 W. Les spectres d'absorption sont enregistrés à des intervalles de temps d'irradiation différents.

Les variations de l'absorbance correspondants aux longueurs d'ondes maximales en fonction du temps d'irradiation sont représentées dans la Figure 8.

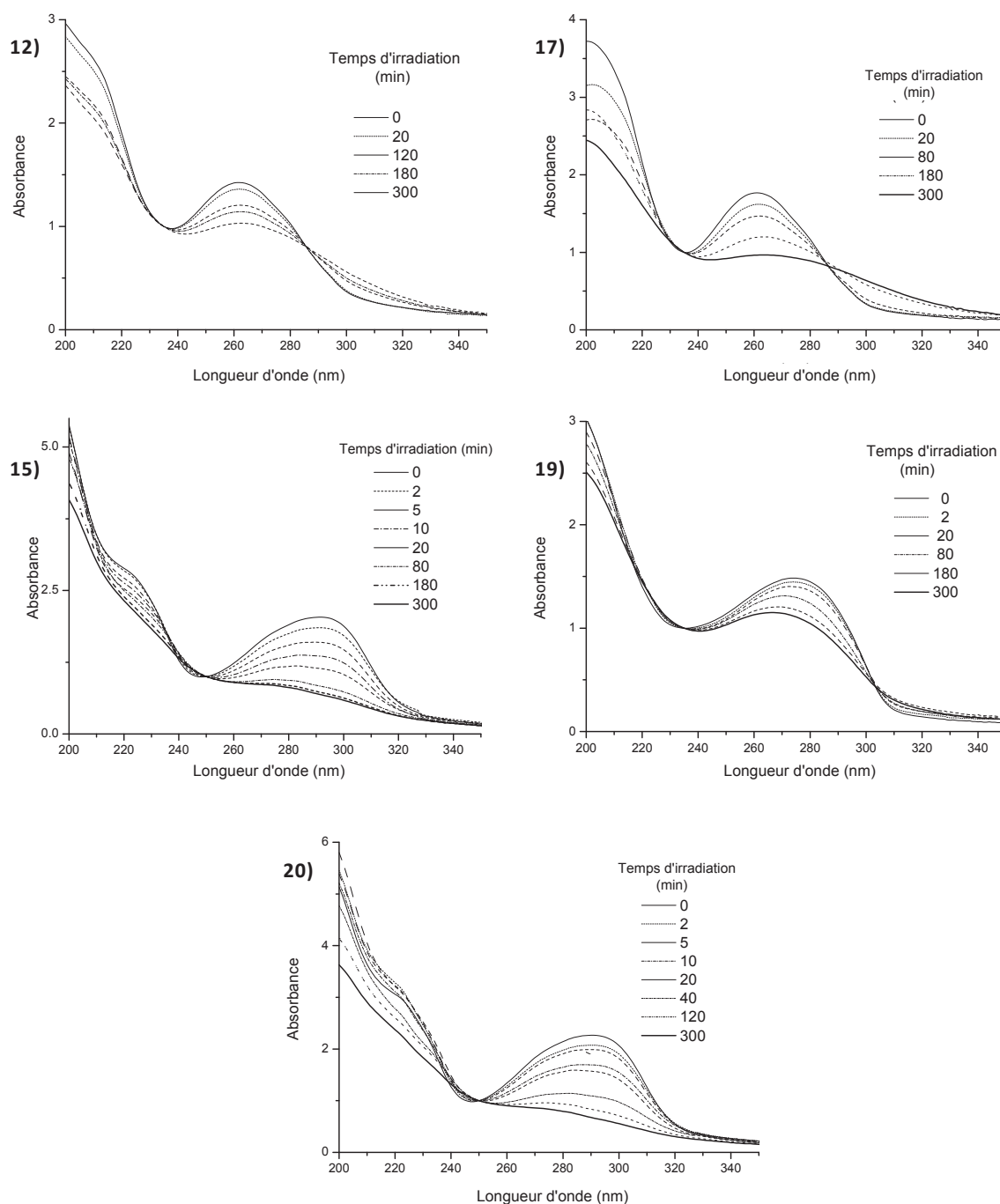


Figure 8 : Variation de l'absorbance des poly(1,2,3-triazole)s 12, 15, 17, 19 et 20 en fonction du temps d'exposition

D'une manière générale, nous pouvons remarquer une diminution progressive du maximum d'absorption en fonction du temps d'irradiation.

À titre d'exemple, nous pouvons noter que l'absorption maximale du polyester **20** située à 290 nm décroît progressivement au cours du temps d'exposition jusqu'à atteindre une valeur palier au bout de 300 min.

De plus et comme il a été souvent rapporté dans la littérature, les spectres des polymères **12**, **15**, **17**, **19** et **20** présentent tous un point isobestique situé respectivement vers 225, 235, 245 et 250 nm. Ce point isobestique témoigne que l'isomérisation photochimique du NBD→QC s'effectue sans l'intervention de réactions secondaires.^[41-43]

2.1. Détermination du taux de conversion des entités NBD en QC lors de la photoisomérisation

A partir des résultats obtenus précédemment nous avons pu déterminer le taux de conversion des entités NBD au sein des poly(1,2,3-triazole)s et étudier l'influence des structures chromophores utilisées sur la réactivité photochimique. Ce taux de conversion est calculé à partir de la diminution de l'intensité de la bande maximale d'absorption en utilisant la relation suivante (E₁) :

$$\tau = (A_0 - A_t) / (A_0 - A_{\text{résiduelle}}) \quad (E_1)$$

avec:

A_0 : l'absorbance à $t = 0$ (avant irradiation)

A_t : l'absorbance à l'instant t (pendant l'irradiation)

$A_{\text{résiduelle}}$: l'absorbance résiduelle qui est une constante obtenue à partir du fit exponentiel de l'évolution de l'absorbance des poly(1,2,3-triazole)s au cours du temps d'irradiation.^[44]

Dans la Figure 9 nous présentons à titre d'exemple l'évolution de l'absorbance du polyéther **15** correspondant à la longueur d'onde maximale de 290 nm en fonction du temps d'exposition. La courbe obtenue suit une loi exponentielle décroissante dont le fit (lissage) permet de déduire l'absorbance résiduelle. L'équation mathématique de cette courbe a été déterminée par le programme de traitement de données utilisé pour son traçage. L'absorbance résiduelle sera utilisée pour le calcul du taux de conversion selon la relation E₁.

Les courbes des taux de conversion du NBD en fonction du temps d'irradiation des polymères étudiés sont indiquées dans la Figure 10. Pour l'ensemble des échantillons, nous pouvons noter qu'au bout de 300 min la conversion atteinte est comprise entre 64 et 100%.

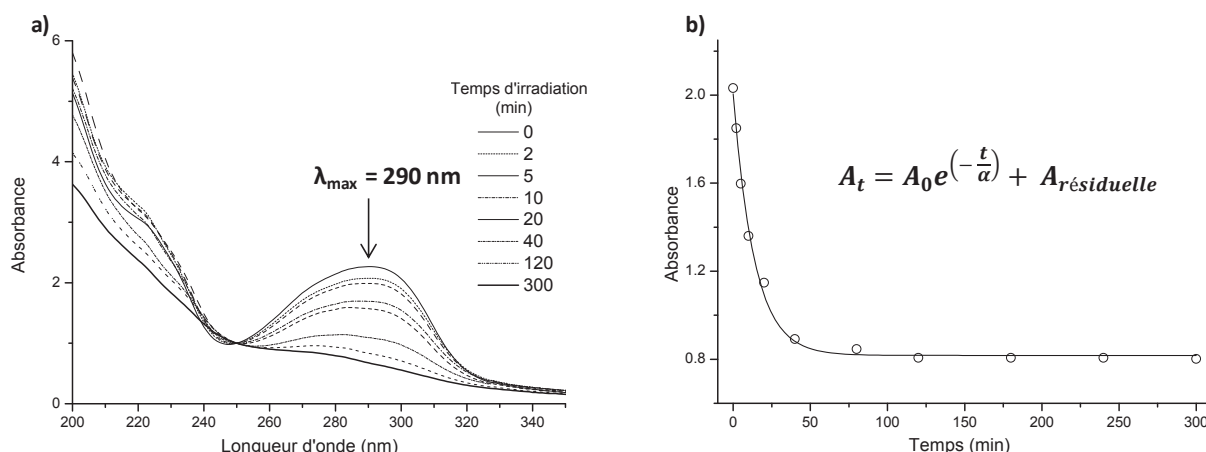


Figure 9 : Evolution de l'absorbance du poly(1,2,3-triazole) 15 à 290 nm au cours de l'irradiation

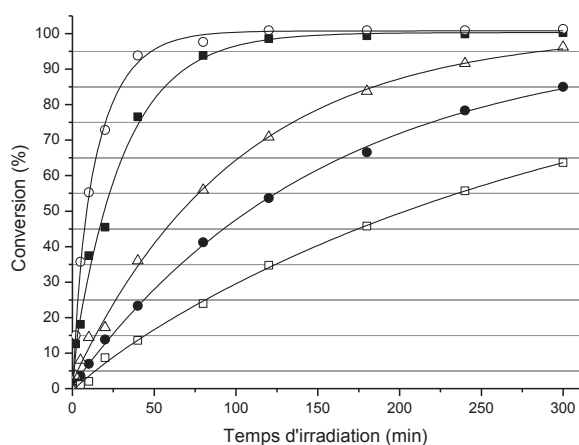


Figure 10 : (a) Conversion du motif NBD dans les poly(1,2,3-triazole)s : (Δ) 12; (\circ) 15; (\square) 17; (\bullet) 19; (\blacksquare) 20.

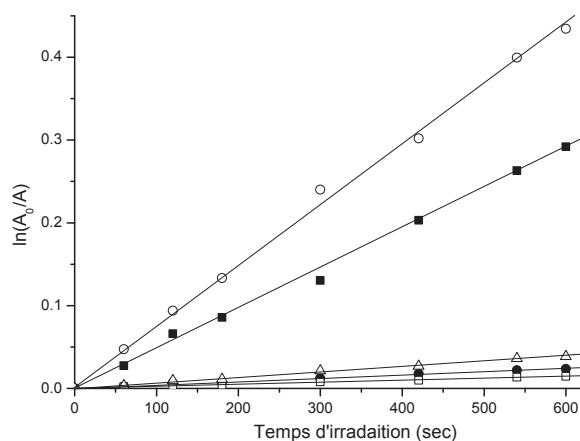


Figure 11 : Les courbes $\ln(A_0/A)$ en début de conversion des poly(1,2,3-triazole)s : (Δ) 12; (\circ) 15; (\square) 17; (\bullet) 19; (\blacksquare) 20.

A partir des courbes de la Figure 10, nous pouvons d'abord noter une conversion quasi totale au bout de 5 h d'irradiation pour le polyéther **15** et le polyester **20** tous deux synthétisés avec le même diazoture **10** à base benzophénone. Ceci est prévisible étant donné le bon caractère chromophore de la benzophénone facilitant la photoréactivité du groupement NBD.

Au sein de la même série de polyesters (**17**, **19** et **20**) la photoconversion dépend de la nature du diazoture employé. Outre la conversion totale du polymère **20** déjà mentionnée, les conversions obtenues pour les polymères **17** et **19** préparés respectivement avec les diazotures **7** (diphényle) et **9** (*p*-diphénylsulfoné) ne dépassent pas 64% pour le premier et 85% pour le second et ce même après 5h d'irradiation.

On peut aussi souligner que pour le polyéther **12** et le polyester **17** préparés avec le même diazoture **7** (diphényle), au bout de 5 h d'irradiation la conversion est quasi complète pour le premier (96%) alors qu'elle est de 64% seulement pour le second. Ceci peut s'expliquer par la nature du monomère dialcyne employé. En effet, de par la mobilité conformationnelle des chaînes engendrée par les jonctions éthers, la conversion des NBD serait plus aisée dans le cas du polyéther **12** que pour le polyester **17**. Ce fait est en corrélation avec les résultats obtenus par DSC montrant des T_g plus faibles pour les polyéthers que pour les polyesters.

Par ailleurs, une étude cinétique de la conversion de ces polymères a été réalisée par le traçage des courbes $\ln\left(\frac{A_0}{A}\right)$ en fonction du temps. A_0 et A étant respectivement les absorbances initiale et celle mesurée après un temps d'irradiation "t" (Figure 11). L'obtention d'une droite dans chaque cas confirme que la transformation des motifs NBD contenus dans les polymères étudiés suit une cinétique d'ordre 1. Ceci est conforme à ce qui a été rapporté dans la littérature.^[41-43, 45-47] À partir des pentes des droites obtenues, nous avons calculé les constantes de vitesse apparentes pour chacune de ces transformations. Ces valeurs sont consignées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Constantes de vitesses apparentes des poly(1,2,3-triazole)s 12,15,17,19,20.

Polymères	12 (3+7)	15 (3+10)	17 (5+7)	19 (5+9)	20 (5+10)
$k_{app.}$ ($\times 10^4 \text{ s}^{-1}$)	0,71	8	0,26	0,40	4,34

Ces valeurs rejoignent l'analyse précédemment faite concernant l'emploi du diazoture **10** à base de benzophénone dans les polymères **15** et **20** qui possèdent les constantes de vitesses les plus élevées. Nous pouvons aussi confirmer que la conversion est plus rapide dans le cas des polyéthers que pour les polyesters.

Dans l'étude que nous venons de présenter nous nous sommes limités à la spectrophotométrie UV-Visible pour étudier les propriétés photochimiques des poly(1,2,3-triazole-NBD)s préparés d'un point de vue quantitatif sans se préoccuper de l'aspect structural de cette transformation. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons à suivre l'isomérisation du NBD au sein de ces polymères par spectroscopie de RMN ^1H .

2.2. Analyse par spectroscopie RMN ^1H

Le protocole expérimental adopté pour cette étude consiste à analyser par RMN ^1H des solutions de ces polymères dans du DMSO deutéré (5 mg/mL) qui ont été soumises sous irradiations UV pendant 5 h.

Nous présentons dans la Figure 12 une superposition des spectres RMN ^1H avant et après irradiation du poly(1,2,3-triazole) **20** qui a montré une photoconversion totale au bout de 5h. Dans le spectre avant irradiation (A) nous pouvons noter les signaux des protons H_a et H_b relatifs au motif NBD et situés respectivement à 6,88 et 3,81 ppm. Lors de l'irradiation, la cycloaddition intraomoléculaire [2+2] que subit le NBD conduit à la création de deux nouvelles liaisons σ constituant ainsi le groupement QC. Le spectre (B), obtenu après irradiation, marque l'absence totale des signaux des protons H_a et H_b caractéristiques du NBD. En revanche, il laisse apparaître deux nouveaux signaux $\text{H}_{a'}$ et $\text{H}_{b'}$ situés respectivement à 2,26 et 2,08 ppm et qui correspondent à la formation du bicyclic quadricyclane.

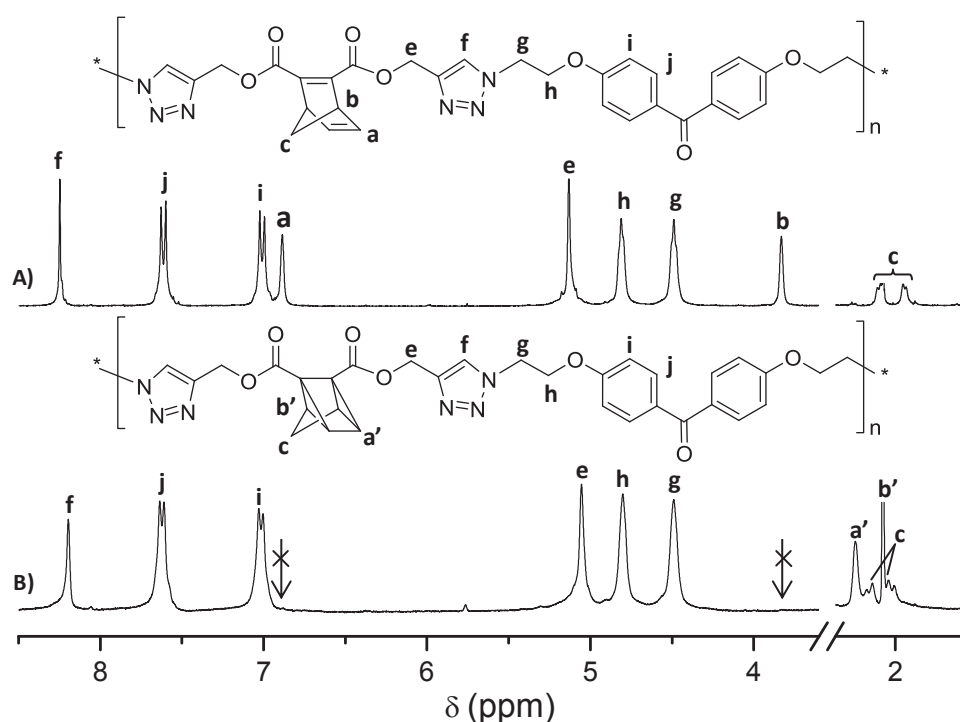


Figure 12 : Spectres RMN ^1H du poly(1,2,3-triazole) **20** avant (A) et après (B) irradiation.

Les mêmes constatations ont été faites dans le cas du polyéther **15** pour lequel nous avons noté aussi 100% de conversion.

Pour le reste des polymères (**12,17** et **19**) montrant une conversion partielle, notamment les polyesters **17** et **19** avec 64 et 85 % de conversions respectives, outre les nouveaux signaux $H_{a'}$ et $H_{b'}$ relatifs aux QC nouvellement formés, les spectres obtenus après irradiation laissent apparaître des signaux de plus faibles intensités correspondants aux protons H_a et H_b du NBD résiduel non converti. Ceci est visible dans la Figure 13 des spectres RMN 1H du polymère **19**.

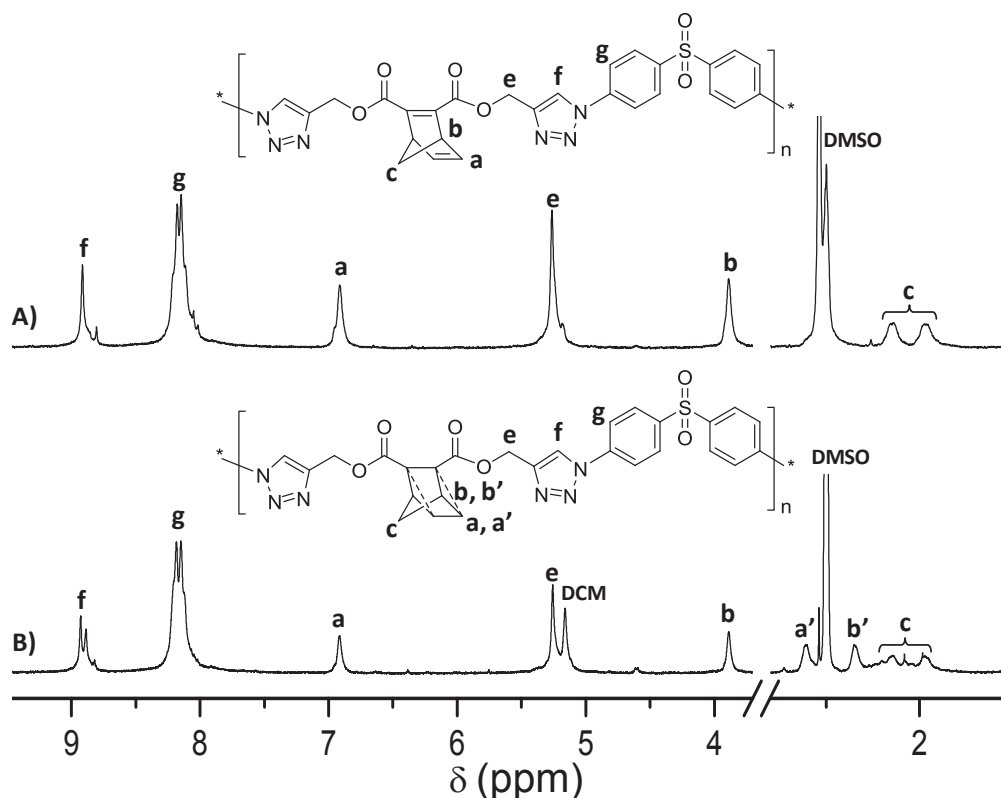


Figure 13 : Spectres RMN 1H du poly(1,2,3-triazole) **19** A) avant irradiation et B) après irradiation.

Au terme de cette étude, nous pouvons conclure que la spectroscopie de RMN 1H a permis de confirmer d'un point de vue structural la conversion sous irradiations des structures NBD contenues dans les polymères étudiés en QC et ce en absence de toutes réactions secondaires.

VI. Conclusion

Nous avons exploré dans ce chapitre l'élaboration de nouveaux matériaux à motif NBD photoisomérisable par l'emploi de la réaction CuAAC comme outil de polyaddition (AA+BB). Pour ce faire, nous avons commencé par la synthèse de deux monomères éther et ester dialcynes et une série de monomères diazotures de nature aromatique. Ensuite, la polymérisation de ces monomères a été réalisée en solution en présence du $\text{CuIP(OEt)}_3/\text{DIPEA}$ comme système catalytique. Les poly(1,2,3-triazole)s ont été obtenus avec des masses molaires assez élevées (par SEC) expliquant ainsi leur solubilité limitée dans les solvants polaires aprotiques. La fiabilité de la réaction CuAAC utilisée dans notre cas comme outil de polyaddition a été confirmée par RMN ^1H par la formation du noyau 1,2,3-triazole-1,4-disubstitué. L'analyse par DSC a montré de faibles températures de transitions vitreuses des polyéthers obtenues par rapport à celles des polyesters. Quant à l'analyse par ATG, il s'est avéré que la stabilité thermique de l'ensemble de ces polymères (moyenne) est régie essentiellement par le motif NBD.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons étudié la photoisomérisation du NBD en QC au sein de cinq poly(1,2,3-triazole)s choisis pour leur capacité de déplacer la bande d'absorption du NBD ($< 250 \text{ nm}$) vers des longueurs d'ondes plus élevées ($\sim 260\text{-}290 \text{ nm}$). Une étude cinétique a été alors réalisée au cours de l'irradiation des films de ces polymères, ce qui nous a permis de déterminer le taux de conversion du NBD en QC à partir des variations des absorbances visualisées par UV-visible. Il en résulte que la photoréactivité de ces polymères dépend à la fois de la nature des monomères diazotures et de la nature des liaisons ester ou éther présentes dans les structures dialcynes. En effet, il s'avère que la synthèse d'un monomère diazoture à base de benzophénone présente un choix judicieux puisqu'il a permis une photoconversion totale du NBD en QC sans avoir besoin d'ajouter d'autres agents photosensibilisateurs. D'autre part, la présence d'une liaison éther en bêta de la double liaison du NBD semble être aussi très efficace afin de faciliter et accélérer la cycloaddition intracyclique [2+2] et faisant apparaître simultanément de nouvelles liaisons σ formant ainsi la structure quadricyclane. Ce résultat est en corrélation avec les résultats obtenus par DSC qui ont montré aussi que les liaisons éthers présentent une certaine flexibilité exprimée par les faibles températures de transitions vitreuses observées par rapport à celles des polyesters. Cependant, aucune influence notable de la part du noyau

1,2,3-triazole sur la photoréactivité du NBD n'a été observée. Cette étude photochimique s'est conclue par une analyse par RMN ^1H qui a permis pour la première fois de confirmer la conversion quantitative du motif photoisomérisable NBD en son analogue QC au sein des deux poly(1,2,3-triazole)s ayant une liaison ester ou éther et le même diazoture benzophénone.

En conclusion, nous avons réussi à développer de nouveaux poly(1,2,3-triazole)s linéaires ayant dans leurs chaînes principales des structures NBD obtenus par polyaddition CuAAC utilisables pour le stockage et la conversion de l'énergie solaire. Nous envisagerons suite à ce travail de développer d'autres poly(1,2,3-triazole)s ayant des structures NBD pendantes obtenus par modification post-polymérisation de polymères fonctionnalisés azotures par des NBD fonctionnalisés alcyne. L'objectif étant d'obtenir de nouveaux matériaux solubles dans les solvants organiques usuels (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF) afin de faciliter leur exploitation ultérieure et permettre ainsi la quantification de l'énergie emmagasinée qui n'a pas été abordée dans ce travail.

VIII. Références bibliographiques

- [1] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew Chem Int Ed Engl.* **2001**, 40, 2004-2021.
- [2] A. Qin, J. W. Y. Lam et B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 2522-2544.
- [3] H. Chow, K. N. Lau, Z. Ke, Y. Liang, C. M. Lo, *Chem. Commun*, **2010**, 46, 3437-3453.
- [4] H. K. Li, J. Z. Sun, A. J. Qin, B. Z. Tang, *Chinese Journal of Polymer Science*, **2012**, 30, 1-15.
- [5] D. D. Diaz, S. Punna, P. Holzer, A. K. Mcpherson, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2004**, 42, 4392-4403.
- [6] S. Srinivasachari, Y. Liu, G. Zhang, L. Prevette, T. M. Reineke, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8176-8184.
- [7] A. M. Eissa, E. Khosravi, *European Polymer Journal*, **2011**, 47, 61-69.
- [8] R. Roux, L. Sallet, P. Alcouffe, S. Chambert, N. S. Zydowicz, E. Fleury, J. Bernard, *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 1074-1078.
- [9] Y. Wang, R. Zhang, N. Xu, F-S. Du, Y-L. Wang, Y-X, Tan, S-P. Ji, D-H. Liang, Z-C. Li, *Biomacromolecules*, **2011**, 12, 66-74.
- [10] J. Guo, Y. Wei, D. Zhou, P. Cai, X. Jing, X-Si. Chen, Y. Huang, *Biomacromolecules*, **2011**, 12, 737-746.
- [11] X-M. Liu, A. Thakur, D. Wang, *Biomacromolecules*, **2007**, 8, 2653-2658.
- [12] X-M. Liu, L. Quan, J. Tian, F. C. Laquer, P. Ciborowski, D. Wang, *Biomacromolecules*, **2011**, 11, 2621-2628.
- [13] D. D. Diaz, J. J. M. Tellado, D. G. Velázquez, A. G. Ravelo, *Tetrahedron Letters*, **2008**, 49, 1340-1343.
- [14] R. M. Meudtner, S. Hecht, *Macromol. Rapid. Commun.* **2008**, 29, 347-351.
- [15] S. E. Brady, G. V. Shultz, D. R. Tyler, J. Inorg. Organomet Polym. **2010**, 20, 511-518.
- [16] C. Lang, D. Voll, A. J. Inglis, N. Dingenouts, A. S. Goldmann, L. Barner, C. B. Kowollik, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, 212, 831-839.
- [17] D. J. V. C. van Steenis, O. R. P. David, G. P. F. van Strijdonck, J. H. van Maarseveen, J. N. H. Reek, *Chem. Commun*, **2005**, 4333-4335.
- [18] Z. Chen, D. R. Dreyer, Z-Q. Wu, K. M. Wiggins, Z. Jiang, C. W. Bielawski, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2011**, 49, 1421-1426.
- [19] X. Huang, Y. Dong, Y. Cheng, C. Zhu, *Synlett*, **2010**, 12, 1841-1844.
- [20] L. Zheng, X. Huang, Y. Shen, Y. Cheng, *Synlett*, **2010**, 3, 453-456.

- [21] X. Huang, J. Meng, Y. Dong, Y. Cheng, C. Zhu, *Polymer*, **2010**, 51, 3064-3067.
- [22] C. Besset, J-P. Pascault, E. Fleury, E. Drockenmuller, J. Bernard, *Biomacromolécules*, **2010**, 11, 2797-2803.
- [23] Y. Zhu, Y. Huang, W-D. Meng, H. Li, F-L. Qing, *Polymer*, **2006**, 47, 6272-6279.
- [24] A. Soules, B. Ameduri, B. Boutevin, G. Calleja, *Macromolecules*, **2010**, 43, 4489-4499.
- [25] S. Binauld, F. Boisson, T. Hamaide, J-P. Pascault, E. Drockenmuller, E. Fleury, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2008**, 46, 5506–5517.
- [26] Y. Naga, A. Takasu, *Macromol Rapid. Commun.* **2009**, 30, 199-203.
- [27] Y. Naga, A. Takasu, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2010**, 48, 4207-4218.
- [28] A. R. Hajipour, F. Abrishami, *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**, 124, 1757-1763.
- [29] U. Schmidt, P. C. Zehetmaier, B. Reiger, *MAcromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 545-548.
- [30] V. Bretzler, M. Grubel, S. Meister, B. Reiger, *MAcromol. Chem. Phys.* **2014**, 215, 1396-1406.
- [31] G. Muchow, J. M. Brunel, M. Maffei, G. Buono, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 852-855.
- [32] M. Ranchoux, J-M. Brunel, G. Iacazio, G. Buono, *Tetrahedron: Asymmetry*. **1998**, 9, 581–587.
- [33] J. R. Thomas, X. Liu, P. J. Hergenrother, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12434-12435.
- [34] S. Binauld, D. Damiron, T. Hamaide, J-P. Pascault, E. Fleury, E. Drockenmuller, *Chem. Commun.*, **2008**, 4138-4140.
- [35] L. Xue, L. Wan, Y. Hu, X. Shen, F. Huang, L. Du, *Thermochimica Acta*, **2006**, 448, 147-153.
- [36] A. Oueslati, H. Ben Romdhane, V. Martin, F. Schiets, R. Mercier, R. Chaabouni, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, 1988-1998.
- [37] D. AYALA, A. E. LOZANO, J. ABAJO, J. G. CAMPAJ. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 805-814.
- [38] P. A. Grutsch, C. Kutal, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101:15, 4228-4233.
- [39] F. Franceschi, M. Guardigli, E. Solari, C. Floriani, A. C. Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4099-4107.
- [40] L. Pan, J. J. Zou, X. Zhang, L. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 8526-8531.
- [41] I. Nishimura, A. Kameyama, T. Sakureir, T. Nishikubo, *Macromolecules*, **1996**, 29, 3818
- [42] Y. Konno, A. Kamayema, T. Nishikubo, T. Nagai, *J. Polym. Science. Part A. Polym. Chem.* **2001**, 39, 2683.

- [43] T. Nagai, M. Shimada, Y. Ono et T. Nishikubo, *Macromolecules*, **2003**, 36, 1786
- [44] S. Al. Akhrass, R. V. Ostaci, Y. Grohens, E. Drockenmuller, G. Reiter, *Langmuir*. **2008**, 24, 1884-1890.
- [45] A. Ikeda, A. Tsubata, A. Kameyama, T. Nishikubo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 917–926.
- [46] A. Ikeda, A. Kamayema, T. Nishikubo, *Macromolecules*. **2001**, 34, 2728-2734.
- [47] Y. Ono, N. Kawashima, H. Kudo, T. Nishikubo, T. Nagai, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 2978–2988.

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UNE SÉRIE DE
POLY(3-MÉTHYL-1,2,3-TRIAZOLIUM)S LINÉAIRES**

CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation d'une série de poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium)s linéaires

I.	Introduction	88
II.	Rappel bibliographique sur les poly(liquides ioniques) à structures triazoliums (TPILs) et leurs précurseurs polytriazoles	90
1.	Polyaddition par CuAAC de monomères α -azoture- ω -alcyne	90
2.	Synthèse et caractérisation de liquides ioniques et poly(liquide ionique)s à structures 1,2,3-triazoliums	95
2.1.	Les liquides ioniques à base de 1,2,3-triazolium (TILs).....	95
2.2.	Poly(liquide ionique)s linéaires à base de 1,2,3-triazolium TPILs.....	97
2.2.1.	TPILs obtenus par polyaddition	97
2.2.2.	TPILs obtenus par polymérisation en chaîne	102
III.	Synthèse des monomères α-azoture-ω-alcyne	109
1.	Synthèse des monomères éthers α -azoture- ω -alcyne	109
2.	Synthèse des monomères esters α -azoture- ω -alcyne	110
IV.	Synthèse et caractérisation des poly(1,2,3-triazole)s.....	112
V.	Synthèse et caractérisation des poly(1,2,3-triazolium)s.....	116
VI.	Conclusion	127
VII.	Références bibliographiques	129

I. Introduction

Durant cette dernière décennie, de nombreuses recherches ont été consacrées au développement de poly(liquide ionique)s (PILs) dont l'intérêt consiste à associer les propriétés intéressantes des liquides ioniques (conductivité ionique et stabilités thermique et chimique) et les propriétés spécifiques des polymères (mise en œuvre et propriétés mécaniques).^[1-3] De par leur grande diversité structurale, ces PILs peuvent être utilisés dans de nombreuses applications.

Les PILs les plus étudiés sont ceux portant un cycle imidazolium.^[4-9] Un nouveau poly(liquide ionique) à structure 1,2,3-triazolium (TPIL) appelé encore poly(1,2,3-triazolium) a été exploré, pour la première fois, par Drockenmuller et al. en 2013.^[10] Ce TPIL est polyéther à chaîne aliphatique en C₁₁ ayant un méthyle en position *N*-3 du noyau 1,2,3-triazolium avec un contre ion iodure. D'après les premiers résultats obtenus pour ce dernier TPIL (conductivité ionique de l'ordre de $8 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$, $T_{d10} = 255 \text{ °C}$ et $T_g = 5 \text{ °C}$), ces auteurs se sont ensuite focalisés ultérieurement à étudier l'influence de différentes structures de groupements substituants en *N*-3 du noyau 1,2,3-triazolium (méthyle et butyle) ou différents contre ions (I^- , Br^- , BF_4^- , PF_6^- , NTf_2^-) sur les propriétés finales des TPILs ayant une unité de répétition à base de triéthylène glycol (TEG).^[11] Il a été déduit qu'une chaîne aliphatique TEG permet une flexibilité plus importante que celle en C₁₁ (diminution de la T_g).^[10] D'autre part, il s'est avéré qu'un anion de type (NTf_2^-) et un groupement méthyle en position *N*-3 permettent d'améliorer considérablement les propriétés thermiques et de conductivité ioniques de ces TPILs.

Nous nous sommes intéressés, dans la continuité de ces travaux, à synthétiser quatre poly(1,2,3-triazolium)s en structures aliphatiques (C₁₁) ou triéthylène glycol (TEG) renfermant des liaisons éthers ou esters et ayant tous le même groupement alkyle (méthyle) et le même anion (NTf_2^-). Ceci afin d'étudier l'influence de ces unités monomères et ces fonctions éther/ester introduites au voisinage du C-4 du noyau 1,2,3-triazolium sur les propriétés des TPILs correspondants (Schéma 1).

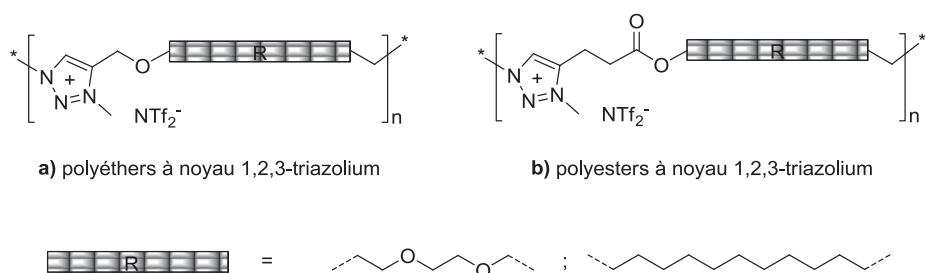


Schéma 1 : Structures générales des polyéthers et des polyesters à 3-méthyl-1,2,3-triazolium.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à un rappel bibliographique sur les poly(1,2,3-triazole)s linéaires obtenus par polyaddition par CuAAC de type AB+AB et les différentes méthodes d'obtention de poly(1,2,3-triazolium)s.

Ensuite, la stratégie de synthèse de quatre poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium)s qui comporte sur trois étapes sera décrite (Schéma 2). Il s'agit tout d'abord d'une polyaddition par CuAAC de monomères hétérofonctionnels α -azoture- ω -alcyne afin d'obtenir des précurseurs poly(1,2,3-triazole)s linéaires neutres. Ensuite une quaternisation de ces poly(1,2,3-triazole)s suivie d'une métathèse anionique permettent d'avoir les TPILs correspondants.

Enfin, différentes caractérisations de ces TPILs (RMN, DSC, ATG et BDS) seront discutées afin d'établir les différentes relations structures/propriétés.

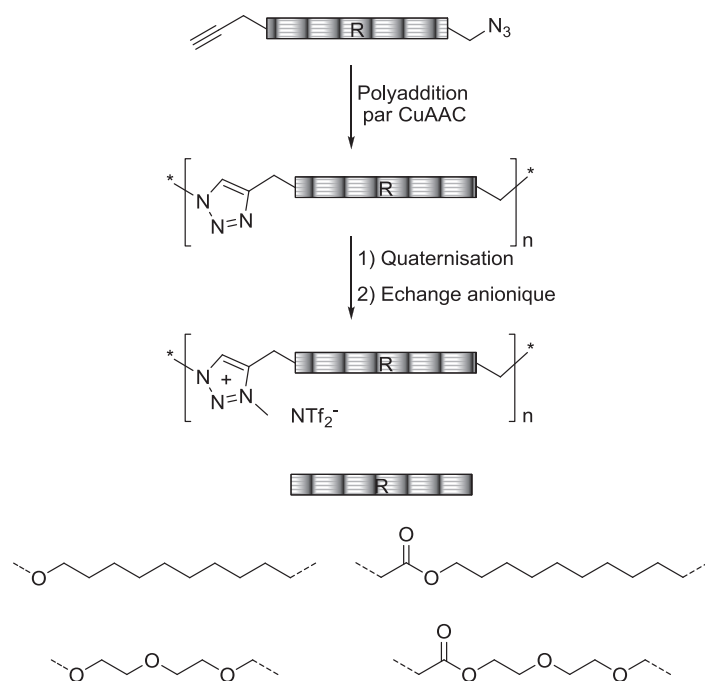


Schéma 2 : Voie de synthèse de poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium)s.

II. Rappel bibliographique sur les poly(liquides ioniques) à structures 1,2,3-triazoliums (TPILs) et leurs précurseurs poly(1,2,3-triazole)s

1. Polyaddition par CuAAC de monomères α -azoture- ω -alcyne

Les travaux portant sur la synthèse de poly(1,2,3-triazole)s linéaires par polyaddition de monomères hétérofonctionnels α -azoture- ω -alcyne en utilisant la CuAAC, sont moins nombreux que ceux obtenus par polyaddition de monomères difonctionnels dialcynes et diazotures de type AA + BB.

Le premier exemple d'élaboration de poly(1,2,3-triazole)s linéaires a été décrit brièvement par Sharpless et al.^[12] dans leur brevet protégeant la synthèse d'adhésifs polymères par CuAAC. Ces auteurs ont décrit la synthèse du monomère **1** obtenu à partir d'un monomère de type glycidyl propargyl éther et sa polyaddition en présence d'un fort taux de catalyseur et qui permis d'obtenir le poly(1,2,3-triazole) **2** avec un degré de polymérisation de l'ordre de 18 (Schéma 3).

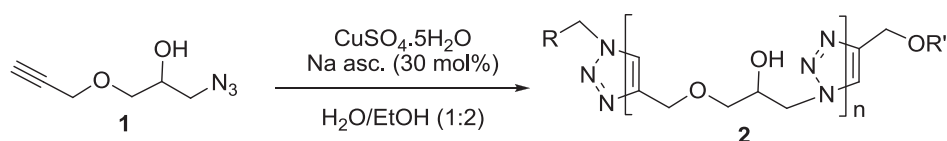


Schéma 3 : Polyaddition par CuAAC du monomère 1-azido-3-prop-2-ynyloxy-propan-2-ol.^[12]

Le deuxième poly(1,2,3-triazole) **4**, décrit par Matyjasewski et al.,^[13] a été obtenu par CuAAC d'un polystyrène hétérotélchélique α -azoture- ω -alcyne **3** préparé par ATRP (polymérisation radicalaire par transfert d'atomes) ayant une masse molaire moyenne en nombre (M_n) égale à 2 590 g.mol⁻¹ (Schéma 4).

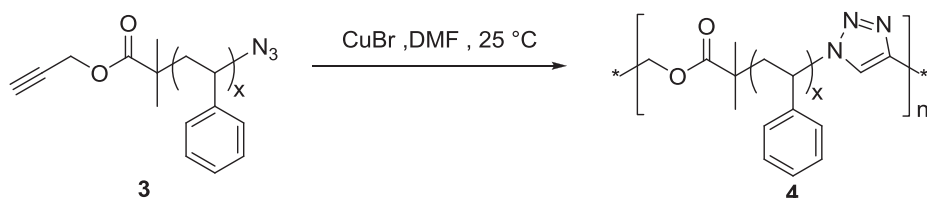


Schéma 4 : Homopolymérisation du polystyrène α -azoture- ω -alcyne.^[13]

Les masses molaires obtenues de ces poly(1,2,3-triazole)s varient entre 1 900 et 21 500 g/mol avec une dispesité \mathcal{D} comprise entre 1,04 et 4,85. Ces résultats peuvent être attribués

à la formation d'espèces secondaires pendant la réaction ATRP (formation d'espèces dialcynes par réaction de recombinaison, copolymérisation de l'alcyne terminal), qui peuvent limiter le degré de polymérisation et entraîner l'élargissement de la distribution des masses molaires. Ces travaux mettent également en évidence la présence d'espèces cycliques par réaction de CuAAC intramoléculaire.

Liskamp et al.^[14] ont décrit la synthèse de poly(1,2,3-triazole)s peptidiques par homopolymérisation d'un dipeptide hétérofonctionnel α -azoture- ω -alcyne **5**. Ces auteurs ont étudié l'influence de plusieurs conditions expérimentales sur la masse molaire des polymères résultants. En effet, ils ont varié la nature et la concentration du catalyseur, la nature du solvant et ainsi la température et la durée de polymérisation. Il s'avère, dès lors, que l'utilisation d'un chauffage par micro-ondes permet de réduire considérablement le temps de réaction tout en permettant l'obtention de masses molaires élevées. Il a été démontré que la concentration initiale en monomère joue un rôle crucial sur ces masses molaires puisqu'une faible concentration (< 100 mg/mL) favorise la formation d'espèces cycliques de petite taille ($n = 0-10$). Le Schéma 5 présente les conditions opératoires optimales qui ont permis d'obtenir un poly(1,2,3-triazole) linéaire **6** de haute masse molaire ($M_n = 38\,000\text{ g.mol}^{-1}$; $D = 1.99$).

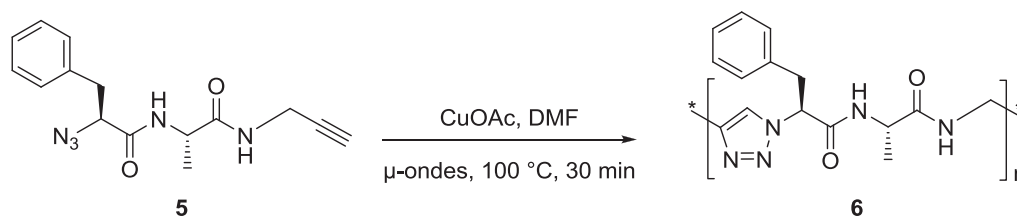


Schéma 5 : Conditions optimales d'obtention d'un poly(1,2,3-triazole) peptidique **6 par polyaddition CuAAC.^[14]**

Plus tard, les mêmes auteurs ont utilisé ces mêmes conditions opératoires pour exploiter la synthèse de nouveaux poly(1,2,3-triazole)s peptidiques biodégradables à partir de monomères peptidiques hétérofonctionnels possédant des protéases (chymotrypsin et trypsin) ayant des liaisons amidique et ester propices à la dégradation enzymatique et à l'hydrolyse chimique.^[15]

En 2008, Yashima et al. ont utilisé la polyaddition par chimie click pour la synthèse d'un polymère optiquement actif selon le Schéma réactionnel **6**.^[16]

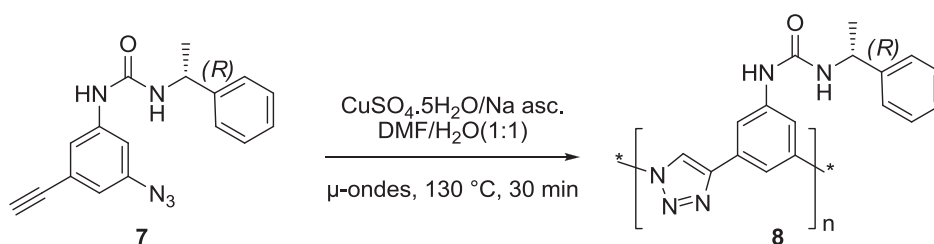


Schéma 6 : Polymérisation du monomère optiquement actif. ^[16]

Le polymère obtenu est soluble uniquement dans le DMSO et le DMF et a une masse molaire élevée ($M_n = 43\,000 \text{ g.mol}^{-1}$; $D = 3,8$). Les analyses par IR et RMN ^1H ont montré que la polyaddition a eu lieu de façon stéréospécifique pour former un polymère optiquement actif ponté par le noyau 1,2,3-triazole.

En 2008, Chow et al. ont rapporté la synthèse d'une nouvelle famille de polymères dendronisés à partir de macromonomères hétérofonctionnels α -azoture- ω -alcyne **9-11** (Schéma 7).^[17]

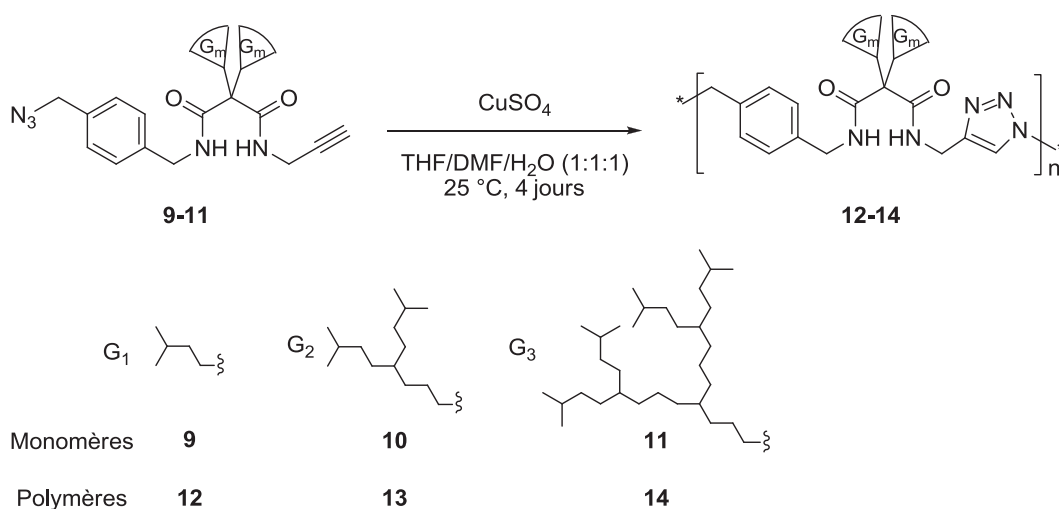


Schéma 7: Synthèse des poly(1,2,3-triazole)s dendronisés par la CuAAC. ^[17]

Les polyamides dendronisés ainsi obtenus de générations G_1 à G_3 présentent des propriétés de solubilité dans les solvants organiques différentes. En effet, le polyamide de première génération **12** n'étant soluble que dans le DMF et le DMSO par contre celui de 3^{ème} génération **14** est soluble dans les solvants non polaires tels que l'hexane. L'analyse par IR a révélé la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires dans ces trois polymères dendronisés. Le seul polymère qui possède des propriétés de gélification étant celui de

deuxième génération **13**. Les auteurs ont mentionné que cette gélification est due au noyau 1,2,3-triazole dont le mécanisme n'est pas encore identifié.

En 2008, Drockenmuller et al. [18] ont développé pour leur part une série de monomères α -azoture- ω -alcyne aromatique **15** et aliphatiques **16,17** qui ont été homopolymérisés ou copolymérisés par la réaction CuAAC en utilisant le $\text{Cu}(\text{PPh})_3\text{Br}/\text{DIPEA}$ comme système catalytique (Schéma 8). Les analyses des poly(1,2,3-triazole)s **18-20** par SEC et RMN ont, cependant, montré la présence d'espèces cycliques dues à une réaction intramoléculaire entre les fonctionnalités du monomère et les masses molaires ont été limitées dues à une perte de fonctionnalité azoture pendant le processus de polymérisation.

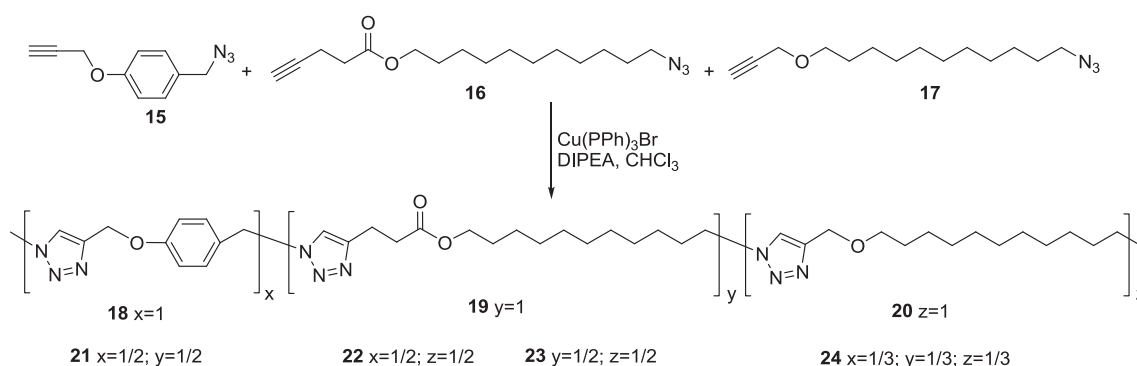


Schéma 8 : Synthèse des (co)-poly(1,2,3-triazole)s linéaires par la CuAAC 4-10.^[18]

Ensuite, la même équipe a publié un article^[19] qui porte sur l'optimisation de la synthèse du poly(1,2,3-triazole) **20** obtenu par polyaddition CuAAC du monomère AB aliphatique **17**. Ces auteurs ont démontré l'origine des pertes en azoture qui est due à la présence d'une réaction dite de Staudinger entre l'azoture et le phosphore du catalyseur $\text{Cu}(\text{PPh})_3\text{Br}$ réduisant ainsi la taille des chaînes obtenues. Ils ont alors remplacé le $\text{Cu}(\text{PPh})_3\text{Br}$ par un autre catalyseur organo-soluble le $\text{CuI}(\text{OEt})_3$ qui a permis d'éviter cette réaction et augmenter considérablement les masses molaires.

En 2010, la même équipe a synthétisé quatre monomères stéréoisomères α -azoture- ω -alcyne biosourcés **25-28** à base de 1,4:3,6-dianhydrohexitols qui ont été polymérisés soit par CuAAC (voie a) soit par voie thermique (voie b) comme le montre le Schéma 9.^[20] Ensuite ces auteurs se sont intéressés à étudier à la fois l'influence de la régiosélectivité de chaque type de polyaddition et de la stéréochimie de ces monomères sur les propriétés physico-chimiques des poly(1,2,3-triazole)s résultants **29-36**.

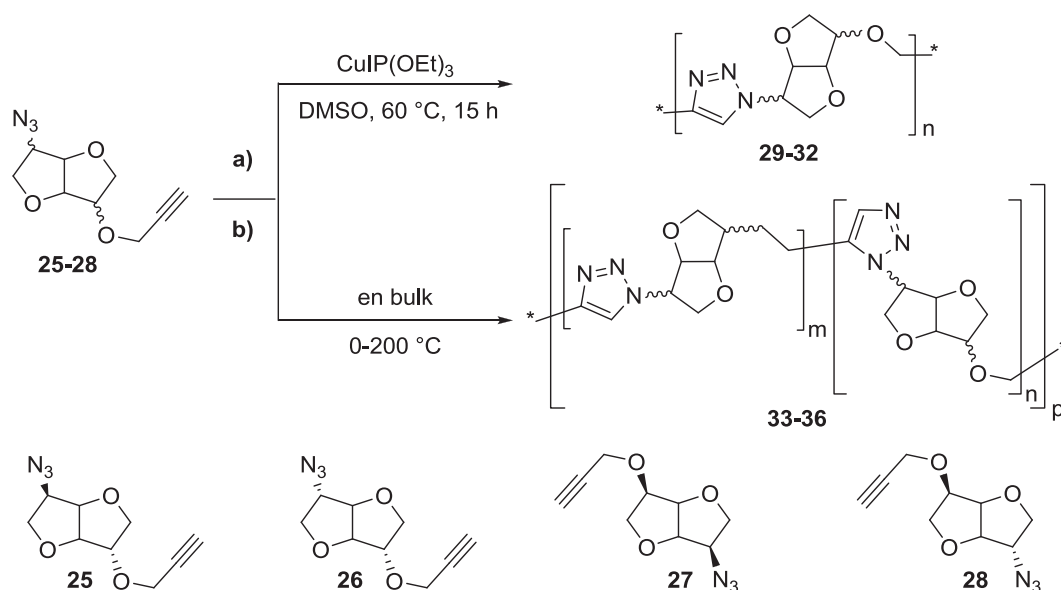


Schéma 9 : Synthèse de poly(1,2,3-triazole)s linéaires par la CuAAC.^[20]

La régiosélectivité de la polyaddition par CuAAC a été démontrée clairement, par RMN ^1H , par la formation de polymères **29-32** à noyau 1,2,3-triazole 1,4 disubstitués. Par contre l'obtention de copolymères **33-36** à noyaux 1,2,3-triazole 1,4/1,5-disubstitués a été observée dans le cas de la polyaddition en masse ce qui justifie le caractère non régiosélectif d'un tel processus. Les poly(1,2,3-triazole)s **29-32** présentent une faible solubilité et ont été alors caractérisés par SEC dans le DMSO à 120 °C, contrairement aux poly(1,2,3-triazole)s **33-36** ont été analysés par SEC dans le DMSO à température ambiante et ont montré des masses molaires plus importantes que celles des poly(1,2,3-triazole)s obtenus par polyaddition en solution. En ce qui concerne les propriétés thermiques des poly(1,2,3-triazole)s synthétisés, ces derniers possèdent tous un caractère amorphe avec de hautes températures de transitions vitreuses allant jusqu'à 173°C et présentent encore une bonne résistance thermique ($T_{d10} \sim 310\text{-}360$ °C). On peut remarquer aussi que les valeurs de T_g des polymères **33-36** sont légèrement affectées par le phénomène de la perte en régiosélectivité. Enfin il est important de noter que la polyaddition en masse paraît plus simple que la polyaddition en solution, qui nécessite plusieurs purifications des polymères pour enlever toute trace de cuivre, permettant ainsi l'obtention de poly(1,2,3-triazole)s de hautes masses molaires avec une meilleure solubilité et une bonne tenue thermique.

En 2011, Tunca et al. rapportent la synthèse par la CuAAC d'un copolymère linéaire en polystyrène ayant un anthracène comme site pendent.^[21] Le Schéma 10 décrit la

synthèse d'un tel copolymère à partir d'un précurseur hétérotéléchelique α -azoture- ω -alcyne **37** obtenu par ATRP dont la masse obtenue est de 3600 g.mol⁻¹.

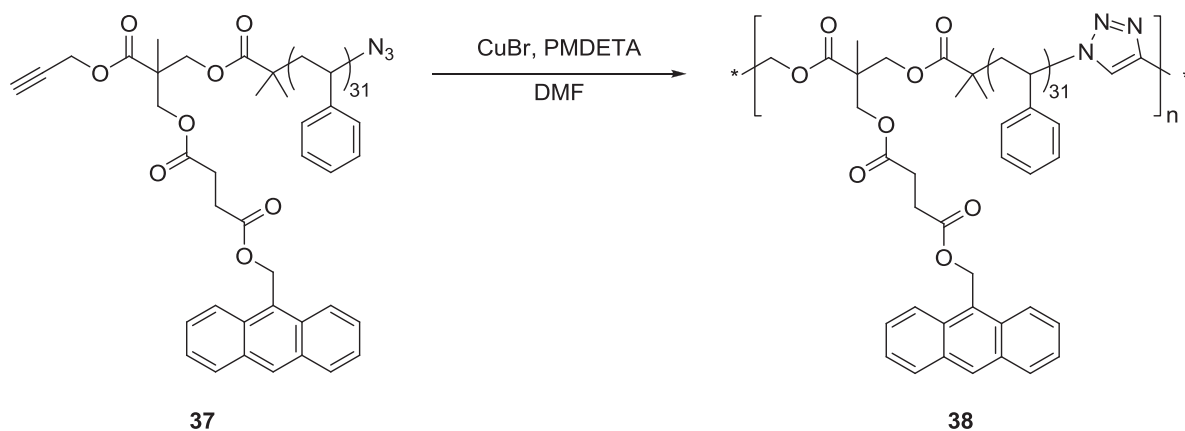


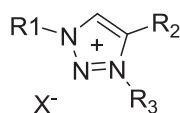
Schéma 10 : Synthèse d'un copolymère à block PS-anthracène par la CuAAC.^[21]

Le copolymère PS-anthracène **38** ainsi obtenu avec une haute masse molaire ($M_n = 42\,400$ g.mol⁻¹ ; $D = 1.4$) réagit, grâce à l'anhracène pendant, par une deuxième réaction click type Diels-Alder avec un maléimide d'un poly(méthacrylate de méthyle) ou d'un poly(éthylène glycol) dans le but d'obtenir des copolymères greffés réguliers.

2. Synthèse et caractérisation de liquides ioniques et poly(liquide ionique)s à structures 1,2,3-triazoliums

2.1. Les liquides ioniques à base de 1,2,3-triazolium (TILs)

La cycloaddition 1,3-dipolaire entre une alcyne et un azoture catalysée par le cuivre conduit à la formation du noyau 1,2,3-triazole : un composé hétérocyclique avec une structure pseudo-aromatique qui possède une haute stabilité thermique et chimique, une grande capacité à former des liaisons hydrogènes et la possibilité de se coordonner avec les ions métalliques. Ces propriétés exceptionnelles font partie intégrante du succès de cette réaction CuAAC. Une post-modification de ce noyau permet, également, de transformer le cycle 1,2,3-triazole en un 1,2,3-triazolium permettant d'être exploité en tant que liquide ionique ou poly(liquide ionique). Cette fonctionnalisation est basée sur une réaction de quaternisation du noyau 1,2,3-triazole à partir d'halogénures d'alkyles permettant d'obtenir de façon quantitative des 1,2,3-triazolium 1,3,4-trisubstitué (Schéma 11). Cet halogénure peut être facilement remplacé par un autre anion (BF_4^- , PF_6^- , NTf_2^-) formant ainsi des sels de 1,2,3-triazolium considérés comme des liquides ioniques non classiques.



3-*N*-alkyl-1,2,3-triazolium
1,3,4-trisubstitué

Schéma 11 : Structure générale du cycle 1,2,3-triazolium 1,4 disubstitué.

Une revue publiée très récemment par Aizpurua et al.^[22] regroupe quelques exemples de sels de 1,2,3-triazoliums rencontrés dans divers domaines notamment dans la chimie organique (Schéma 12). Le liquide ionique **39** à 1,2,3-triazolium non substitué à C-4 et C-5 a été utilisé en tant que solvant inerte pour la réaction de Baylis-Hillman.^[23] Ce TIL garde sa structure chimique et ne subit aucune réaction secondaire. Contrairement aux liquides ioniques conventionnels comme les sels d'imidazolium, une déprotonation à la position C-2 de ce noyau pourrait avoir lieu, même si en opérant dans des conditions basiques douces, causant alors des pertes des propriétés intéressantes rapportés aux liquides ioniques et limitant par conséquent leur performance.

Les sels de 1,2,3-triazoliums peuvent également être utilisés en tant qu'organocatalyseurs. Comme le montre le Schéma 12 le TIL **40** est un exemple de catalyseur synthétisé par Liebscher et al. qui a été utilisé lors d'une addition de Michael de composés carbonylés en des β -nitrostyrènes conduisant à la formation de nouvelles molécules stéréosélectives.^[24]

D'autre part ces sels de 1,2,3-triazoliums peuvent jouer le rôle de précurseurs de complexes de carbènes N-hétérocycliques (NHCs) **41** obtenus par une métallisation avec le Pd(OAc)₂ via une déprotonation du C-5 (Schéma 12). Le complexe métal-carbène peut servir de bon catalyseur dans différentes réactions de couplage de type Sonogashira.^[25] Il a été démontré aussi que ce catalyseur peut être réutilisable après plusieurs cycles de récupération. Il est à noter qu'il existe une large variété structurale d'organocatalyseurs à noyaux triazoliums qui révèlent une activité catalytique similaire ou plus intéressante que les sels d'imidazolium classiques.

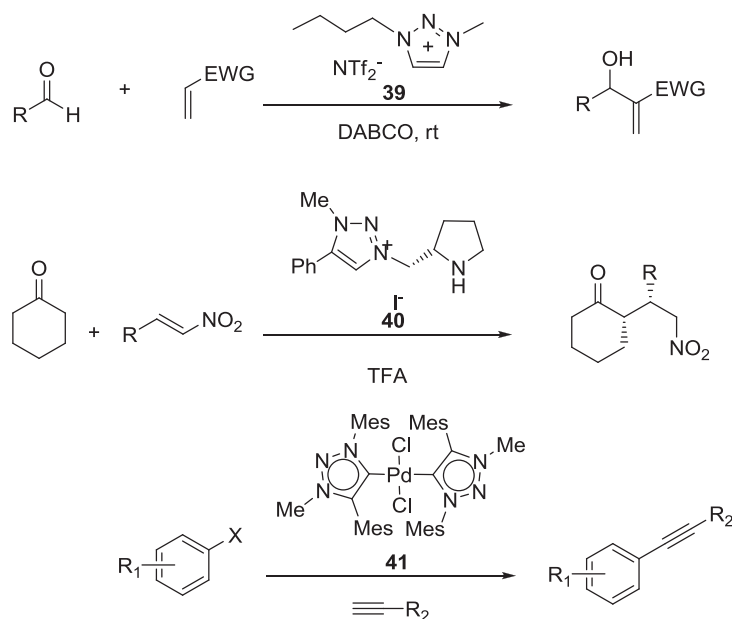


Schéma 12 : Quelques exemples de sels de 1,2,3-triazoliums rapportés dans la littérature.^[23-25]

2.2. Poly(liquide ionique)s linéaires à base de 1,2,3-triazolium TPILs

Durant ces dernières années de nouveaux poly(liquide ionique)s à structures 1,2,3-triazoliums ont été développés. Il existe à priori sept travaux récents qui portent sur la synthèse de tels TPILs qu'on peut les classer suivant la manière dont le 1,2,3-triazolium est introduit dans la chaîne du polymère.

2.2.1. TPILs obtenus par polyaddition

L'obtention de TPILs ayant un cation 1,2,3-triazolium présent dans la chaîne principale du polymère peut être à la base d'une modification post-polymérisation d'un polymère linéaire neutre obtenu par polyaddition.

En se basant sur cette stratégie, Drockenmuller et al. ont élaboré en 2013 et pour la première fois un tel TPIL à partir d'un poly(1,2,3-triazole) neutre.^[10] Dans un premier temps, ces auteurs ont préparé le poly(1,2,3-triazole) **43** par CuAAC à partir du monomère **42** α -azoture- ω -alcyne et puis ils ont procédé à la quaternisation du noyau 1,2,3-triazole par l'iodométhane formant ainsi le poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium) **44** (Schéma 13).

L'analyse par RMN ^1H , DSC et ATG ont démontré l'efficacité du processus de quaternisation et les nouvelles propriétés thermiques qu'apportait le poly(1,2,3-triazolium) **44** résultant. En effet, le poly(1,2,3-triazole) **43** de départ avait un caractère semi-cristallin et une bonne

résistance thermique ($T_{d10} = 337\text{ °C}$) et suite la modification qu'il a subie, le poly(1,2,3-triazolium) **44** est devenu totalement amorphe ($T_g = 5\text{ °C}$) et une chute notable de la température de dégradation ($T_{d10} = 225\text{ °C}$) a été signalée. Quant à la conductivité ionique mesurée par BDS est égale à $\sigma_{DC} = 8 \times 10^{-8}\text{ S/cm}$ à 30 °C .

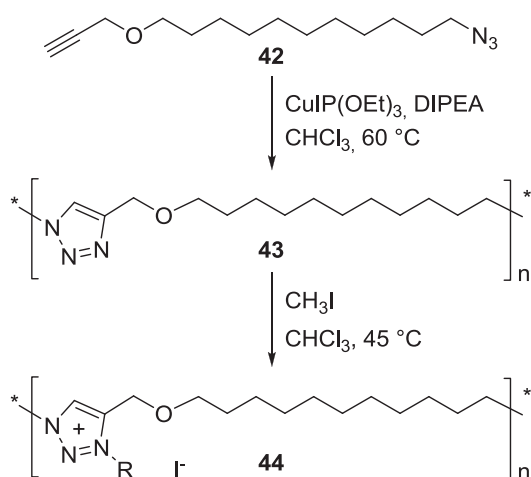


Schéma 13 : Synthèse du poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium) iodure.^[10]

Cette stratégie de synthèse basée sur une quaternisation du cycle 1,2,3-triazole présente un nouveau concept pour la génération d'une nouvelle famille de PILs : les poly(1,2,3-triazolium)s TPILs. Les propriétés moyennes retenues dans le cas du TPIL **44** pourraient être optimisables. En effet, une modification des structures chimiques de l'unité monomère et/ou du groupement substituant en *N*-3 et/ou de l'anion pourra augmenter considérablement autant la stabilité thermique de ce TPIL et aussi bien sa conductivité ionique.

Suite à ce travail encourageant, Drockenmuller et al. ont décrit ultérieurement la synthèse d'une série de TPILs à chaîne triéthylène glycol avec différents anions et groupements alkyles et puis ils se sont intéressés à étudier l'impact de la nature de ces anions et ces groupements quaternisants sur les propriétés finales des polymères.^[11] Après avoir préparé le poly(1,2,3-triazole) **46** neutre par polyaddition d'un monomère TEG **45** type AB, l'alkylation a été réalisée par des halogénures aromatiques et aliphatiques (bromure de benzyl, iodure de méthyl et iodure de butyl) (Schéma 14). Les TPILs **47-49** ainsi obtenus ont été caractérisés par RMN ^1H , DSC, ATG et BDS dont les résultats sont consignés dans le Tableau 1. La formation du noyau 1,2,3-triazolium a été clairement mise en évidence par la

RMN ^1H ainsi que les signaux correspondants aux groupements quaternisants confirment bien l'efficacité d'un tel processus de quaternisation. Les analyses thermiques par DSC et ATG pour ces TPILs ont montré une chute notable de la stabilité thermique puisque les valeurs T_{d10} varient entre 160 et 218 °C par rapport au poly(1,2,3-triazole) neutre de départ (345 °C) (Tableau 1). Ceci est dû essentiellement à la modification apportée au noyau 1,2,3-triazole par l'introduction des différentes chaînes latérales en position *N*-3. D'autre part, le TPIL **47** présente la plus faible stabilité thermique (T_{d10} = 160 °C) ce qui peut être expliqué par la présence d'un groupement benzyl électro donneur qui affectait, énormément, la stabilité thermique de son TPIL comparé aux autres **48** et **49**.

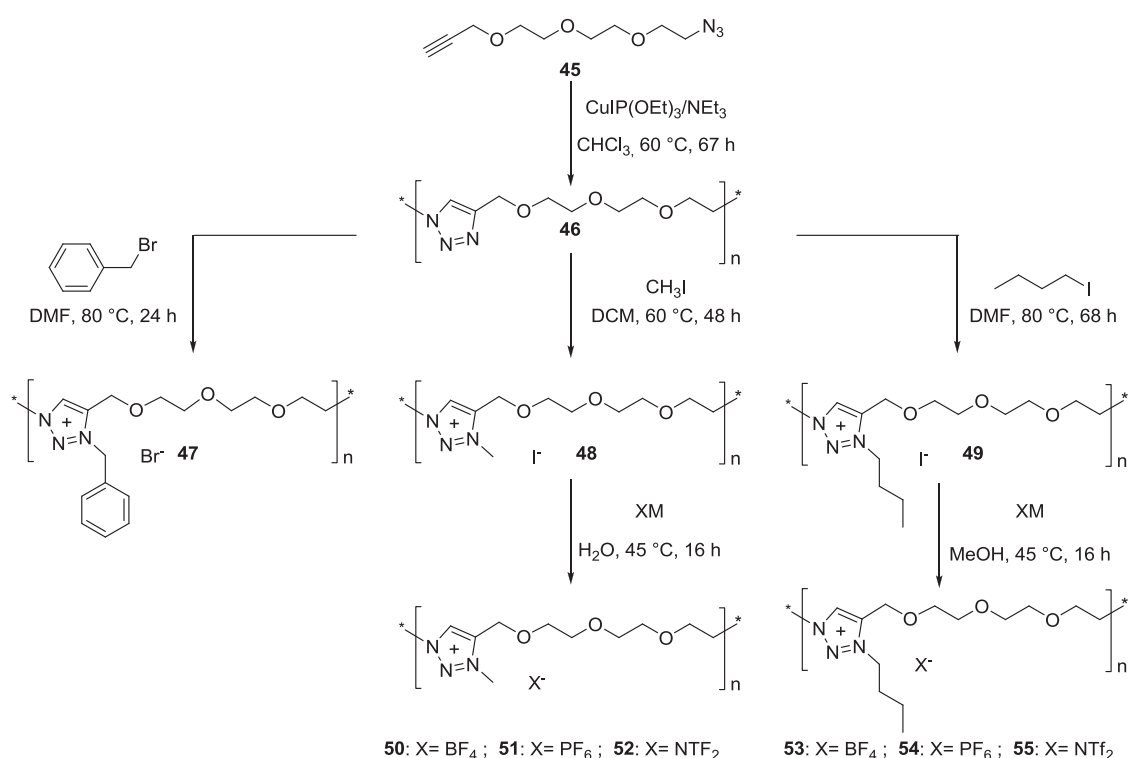


Schéma 14 : Synthèse des poly(3-alkyl-1,2,3-triazolium)s.^[11]

Ensuite ces auteurs se sont basés sur les TPILs **48** et **49** pour réaliser l'échange anionique avec différents sels inorganiques BF₄⁻, PF₆⁻ et NTF₂⁻, vu que le TPIL **47** présente une faible stabilité (Schéma 14). Les propriétés thermiques et de conductivité ionique des deux séries de poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium)s (**50-52**) et poly(3-butyl-1,2,3-triazolium)s (**53-55**) sont de nouveau affectées. En effet, ces derniers montrent tous des T_g plus faibles que leurs précurseurs **48** et **49**, parallèlement, à des conductivités ioniques et des T_{d10} qui ont

augmenté par rapport aux celles de leurs précurseurs (sauf que dans le cas du TPIL **50** qui a montré la plus faible stabilité thermique et une σ_{DC} non enregistrée).

Tableau 1 : Résultats obtenus par DSC, ATG et BDS des TPILs 47-55.

N°	47	48	49	50	51	52	53	54	55
T_g (°C)	-26	5	-13	-37	-18	-35	-26	-16	-48
T_{d10} (°C)	160	218	215	145	315	340	310	240	210
σ_{DC} (S.cm ⁻¹)	-	2.2×10^{-11}	4.5×10^{-8}	-	4.1×10^{-9}	1.6×10^{-5}	1.9×10^{-6}	1.7×10^{-7}	6.2×10^{-7}

Cependant il reste difficile d'établir une corrélation claire entre l'effet de chaque type d'anion mis en place et encore les groupements alkyls introduits sur les différentes propriétés résultantes de leurs matériaux qu'ils contiennent.

En effet, si on s'intéresse à la première série de poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium)s **50-52**, on remarque que les T_{d10} et les σ_{DC} augmentent, comme le montre le Tableau 1, suivant cet ordre d'anions : $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{NTf}_2^-$. Ainsi, il semble que l'anion BF_4^- apportait une instabilité notable à son matériau **50** ($T_{d10} = 145$ °C) et de plus aucune conductivité ionique n'a été enregistrée pourtant que ce TPIL présente la plus faible T_g (-35 °C). En contre partie, dans la deuxième série des TPILs **53-55** ayant un groupement alkyl en butyl, on note que les T_{d10} et les σ_{DC} augmentent suivant cet ordre d'anions : $\text{PF}_6^- < \text{NTf}_2^- < \text{BF}_4^-$. Il s'avère alors que l'anion BF_4^- montre dans ce cas, en présence d'une chaîne en butyle plus longue que le méthyle, une performance lui permettait de mieux améliorer les propriétés de stabilité thermique et de conductance de son poly(3-butyl-1,2,3-triazolium) **53** que de ces analogues **54** et **55** ayant les anions PF_6^- et NTf_2^- respectivement. Enfin, il paraît aussi que l'ion NTf_2^- , parmi les autres anions étudiés PF_6^- et BF_4^- , confère au poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium) **52** une conductivité ionique la plus élevée ($\sigma_{DC} = 1.6 \times 10^{-5}$ S.cm⁻¹ à 30 °C) ce qui pourra être expliqué par une forte mobilité de l'anion NTf_2^- en présence de l'ion en 3-méthyl-1,2,3-triazolium.

Il conclut, lors de cette étude, que les propriétés résultantes des TPILs synthétisés **47-55** dépendent à la fois de la nature du groupement situé en position N-3 de l'unité 1,2,3-triazolium et aussi de la nature du contre ion utilisé. Il est donc possible d'établir les

différentes relations structures/propriétés des poly(liquide ionique)s par une modulation des structures chimiques qu'ils contiennent (unités monomères, anions et groupements quaternisants).

Dans le même esprit, on peut citer une autre voie originale de synthèse de TPILs développée par Drockenmuller et al.^[26] Cette voie se réalise en se basant essentiellement sur le principe de la polyaddition par cycloaddition 1,3-dipolaire non catalysée d'un monomère TEG α -azoture- ω -alcyne **45** (Schéma 15). Cette méthode consiste alors à une polymérisation et une quaternisation simultanées dans un milieu inerte sans solvant et sans catalyseur en présence d'iodure de méthyle ou de *N*-méthyl bis[(trifluorométhyl)sulfonyl]imide comme agents quaternisants.

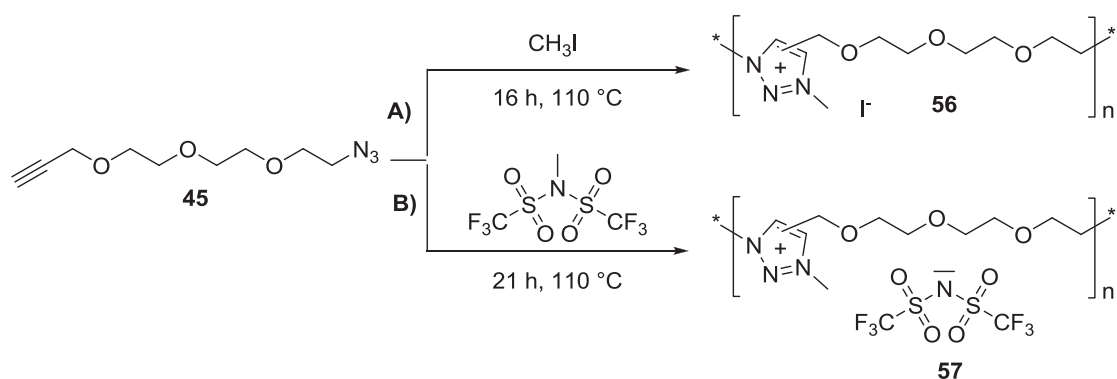


Schéma 15 : Synthèse directe des TPILs 56 et 57 par polyaddition en masse d'un monomère α -azoture- ω -alcyne.^[26]

Cette polymérisation en masse a conduit, pour chacun des poly(1,2,3-triazolium)s **56** et **57**, à la formation d'un mélange de deux noyaux 1,3,4- et 1,3,5 trisubstitués 1,2,3-triazolium avec une proportion respective de 6:4. Les degrés de polymérisation DP_n obtenus pour ces TPILs sont assez faibles (12 et 17 pour les TPILs **5** et **6**) pour un tel processus de polyaddition. Ceci pourrait être dû à une dégradation thermique des bouts de chaînes des azotures au cours de la polyaddition en masse, contrairement à la polyaddition en solution du même monomère TEG qui a permis la croissance des chaînes macromoléculaires jusqu'à un DP_n de 43.

D'après les analyses faites par DSC et BDS, il a été démontré que les valeurs obtenues de T_g (-28 °C) et de σ_{DC} (9.0×10^{-9} à 30 °C) du TPIL **56** ont été affectées par la structure des triazoliums 1,3,4- et 1,3,5-trisubstitués comparées aux celles obtenus par son analogue **48** obtenu par modification post-polyaddition en solution (T_g = 5 °C) et de σ_{DC} (2.2×10^{-11} à 30 °C) décrit précédemment.^[11] Cependant, il a été rapporté qu'il n'y avait pas d'influence de

cette régiosélectivité sur ces valeurs dans le cas du TPIL **57** ($T_g = -40\text{ °C}$ et σ_{DC} (2.5×10^{-5} à 30 °C) qui étaient similaires aux celles du TPIL **52** obtenu aussi par modification post-polyaddition en solution.

Tenons compte de la préparation du TPIL **57** qui peut s'effectuer en une seule étape tout en permettant d'avoir les mêmes résultats obtenus par modification post-polyaddition en solution, on peut alors conclure que ce nouveau protocole de synthèse de TPILs semble très simple, puisqu'il permet de réduire le temps de réaction, et plus efficace pour avoir de bonnes propriétés de conductivités ioniques. Ces travaux montrent une fois de plus l'efficacité de la polyaddition non catalysée d'un monomère α -azoture- ω -alcyne pour élaborer de nouveaux TPILs à structures variées ayant de bonnes propriétés physico-chimiques.

2.2.2. TPILs obtenus par polymérisation en chaîne

On trouve dans la littérature deux familles de monomères TILs: les monomères de type vinylique et les monomères de type acrylate de triazolium qui permettent d'obtenir une gamme de TPILs en structures 1,2,3-triazolium pendants obtenus par polymérisation radicalaire classique ou contrôlée.

La synthèse de monomère TIL de type vinylique est réalisée généralement par quaternisation du noyau 1,2,3-triazole comme décrit par Nulwala et al. dans leur article publié en 2013 concernant la synthèse d'une série de poly(liquide ionique)s à triazoliums pendants **58-65**.^[27] Ces TPILs présentent différents groupements latéraux ayant un contre ion commun NTf_2^- dont le but est d'étudier l'effet de telles structures sur les propriétés physico-chimiques des polymères correspondants. La polymérisation radicalaire de ces monomères vinyliques a eu lieu dans le DMF en présence d'AIBN pour une durée de 24 h (durée optimale d'obtention des taux de conversion $> 70\%$) (Schéma 16).

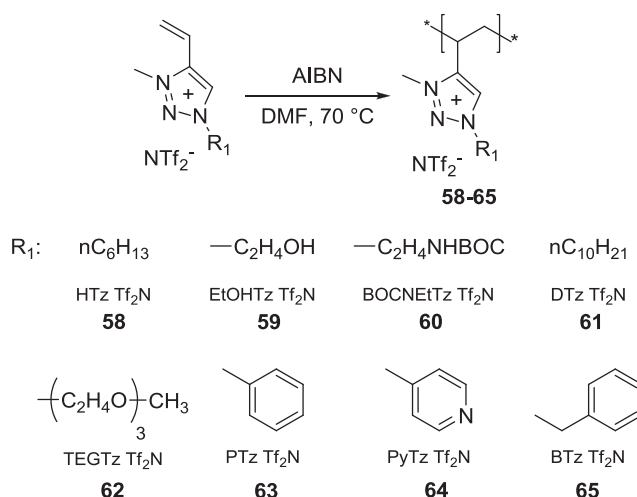


Schéma 16 : Synthèse de poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium)s.^[27]

A cause de leur nature ionique, les masses molaires des PILs ne peuvent pas être obtenues par des standards conventionnels de la SEC. Ces auteurs ont alors utilisé une calibration standard de poly(1-(4-vinylbenzyl)-3-butyl imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) pour obtenir des masses molaires comprises entre 73 et 434 kDa qui dépendent essentiellement de la nature du groupement pendante. Les analyses par ATG et DSC ont démontré aussi l'influence des structures pendantes sur les propriétés thermiques de ces TPILs. En effet, le TPIL **60** possède la plus faible résistance thermique qui survient vers 175 °C à 19% de perte en masse qui correspond à la perte du groupement BOC. Les valeurs de températures transition vitreuses obtenues pour ces TPILs sont comprises entre -4 et 154 °C qui sont nettement supérieures à celles des monomères liquides ioniques correspondants ($-72 < T_{g \text{ TILs}} < -16$ °C). Cependant, ces auteurs n'ont pas analysé les propriétés de conductivité ionique des ces poly(liquide ionique)s. Dans le même travail, ces auteurs ont testé aussi la faisabilité de synthèse d'un copolymère statistique obtenu par copolymérisation d'un mélange (0,66 :1,00) de styrène et du monomère vinyltriazolium en benzyl BTzTf₂Nz (Schéma 16). La conversion complète des monomères a été confirmée par RMN ¹H et la GPC a montré la présence d'un seul pic correspondant au copolymère souhaité.

Les propriétés intéressantes que possèdent ces structures pendantes des TPILs synthétisés **58-65** permettent d'être utilisés dans plusieurs applications comme par exemple pour le développement des membranes pour la séparation des gaz CO₂/N₂ ce qui a été rapporté dans un autre article publié ultérieurement de la même équipe.^[28] Dans cet article les auteurs ont synthétisé une série de poly(liquide ionique)s à blocks (PIL-BCPs) à

différentes structures cationiques pendantes à partir d'une réaction type thio-Michael réalisée entre un poly(méthacrylate de méthyle) déjà synthétisé avec différents vinyles en 1,2,3-triazoliums, imidazolium, pyridinium et phosphonium en présence de DBU (Schéma 17). Les PIL-BCPs **66-74** ainsi obtenus ont été testés pour la séparation membranaire des gaz CO₂/N₂. Il s'est avéré que le PIL-BCP à phosphonium **69** présente une performance plus importante que les autres synthétisés. En effet, il a été rapporté que ce dernier présente une perméabilité aux gaz CO₂/N₂ de l'ordre de 71 Barrer et une sélectivité de l'ordre de 20 plus élevées par rapport au TPIL-BCP **74** à base de 1,2,3-triazolium qui présente une perméabilité égale à 24 Barrer. Comme mentionné, l'optimisation de ces premiers essais est faisable avec une préparation de films plus minces permettant ainsi d'améliorer les propriétés de perméabilité et de sélectivités des membranes résultantes.

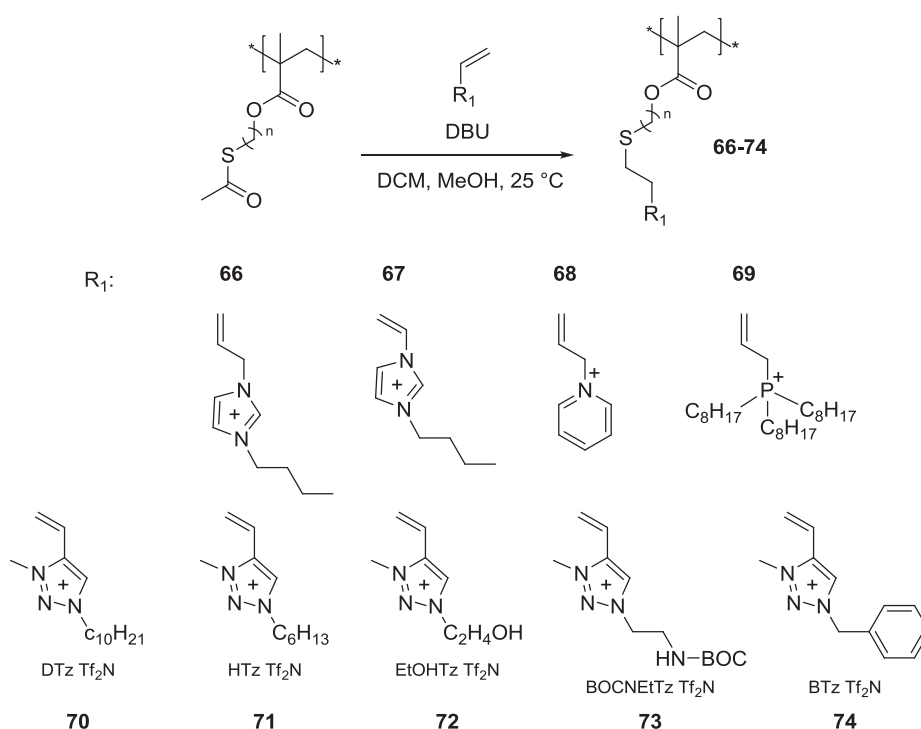


Schéma 17 : Synthèse de poly(liquide ionique)s di-blocks.^[28]

Très récemment, Drockenmuller et al.^[29] décrivent la synthèse de poly(1,2,3-triazolium)s pendants à partir d'un monomère acrylate ayant un noyau 1,2,3-triazole neutre en suivant la démarche opératoire illustrée dans le Schéma 18. Après avoir synthétisé le monomère acrylate **75** à base du cycle 1,2,3-triazole neutre, la polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMRP), connue généralement pour ce type de monomère, a lieu dans le DMF à 115 °C pendant 12 h en présence d'un agent de contrôle de nature TIPNO le *N*-tert-butyl-

N-(2-méthyl-1-pénylpropyl)-*O*-(1-phényléthyl)hydroxylamine). Le poly(1,2,3-triazole) **76** ainsi obtenu possède une masse molaire de 7 860 g.mol⁻¹ (calculée par rapport aux standards de polystyrène) avec une dispersité de l'ordre de ~1,4. Ce dernier a été ensuite quaternisé par l'iodométhane pour obtenir après une métathèse anionique une série de TPILs **78-80** avec différents anions (PF₆⁻, NTf₂⁻, BF₄⁻).

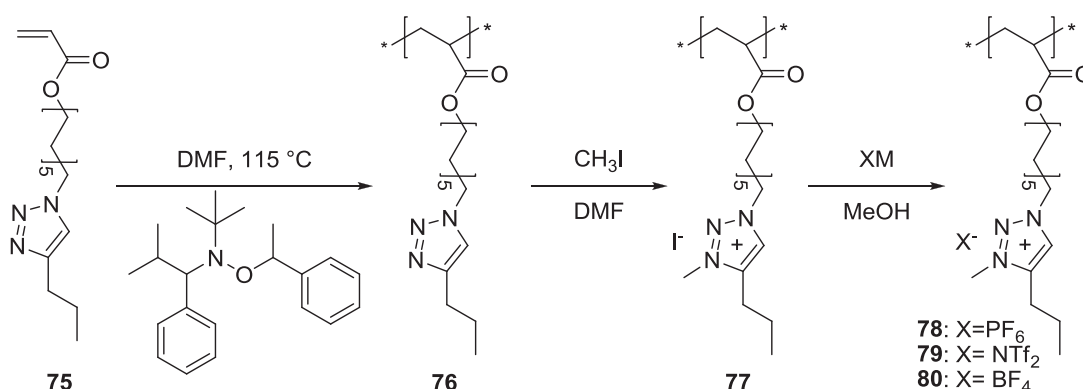


Schéma 18 : Synthèse du poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium) iodure.^[29]

L'analyse réalisée par DSC a montré que les propriétés thermiques sont affectées par le processus de quaternisation. En effet, le poly(1,2,3-triazole) **76** étant semi-cristallin, contrairement, aux TPILs résultants **77-80** qui sont devenus totalement amorphes avec des *T_g* variant entre -48 et -20 °C et qui dépendent de l'anion utilisé. De même les résultats obtenus par ATG montrent une telle influence de la quaternisation sur la stabilité thermique du TPIL **77** traduite par une différence de 100 °C avec son précurseur le poly(1,2,3-triazole) neutre **76**. D'autre part les valeurs de *T_{d10}* obtenues de tous les TPILs ont été régies essentiellement par la nature de l'anion employé. Ces dernières augmentent selon l'ordre des anions suivants : *T_{d10}* **77** (I⁻) < *T_{d10}* **80** (BF₄⁻) < *T_{d10}* **78** (PF₆⁻) < *T_{d10}* **79** (NTf₂⁻). De nouveau et grâce à sa structure volumineuse, l'anion NTf₂⁻ permet à son matériau **79** une haute stabilité thermique qui est de l'ordre de 325 °C. C'est ce TPIL **79** ayant l'anion NTf₂⁻ qui possède aussi la conductivité ionique la plus élevée ($\sigma_{DC} = 4 \times 10^{-6}$ S.cm⁻¹) parmi les autres TPILs étudiés.

Schlaad et al. se sont intéressés aussi à développer pour la première fois un poly(peptide liquide ionique) ayant un cation de type de 1,2,3-triazolium.^[30] La synthèse de ce dernier est basée sur une fonctionnalisation d'un poly(*N*-propargyl glycine) **81** régie par deux modifications post-polymérisations successives (Schéma 19). La première modification consiste en une réaction de type CuAAC entre le poly(peptide) **81** préalablement synthétisé

($M_n = 3900 \text{ g.mol}^{-1}$) ayant une fonction alcyne pendante avec le 3-azidopropionate **82** afin d'obtenir un poly(peptide) à noyau 1,2,3-triazole **83**. L'efficacité de cette réaction a été confirmée par l'absence de la fonction alcyne parallèlement à l'apparition de la fonction ester (FTIR et RMN) et aussi l'apparition des protons qui correspondent au noyau 1,2,3-triazole et au groupement méthyle dans le polymère **83** (RMN). Cependant, la masse molaire de ce dernier n'a été calculée vu son insolubilité dans le CHCl_3 , le THF et le NMP. L'analyse par DSC a montré une température de transition vitreuse de l'ordre de 135°C .

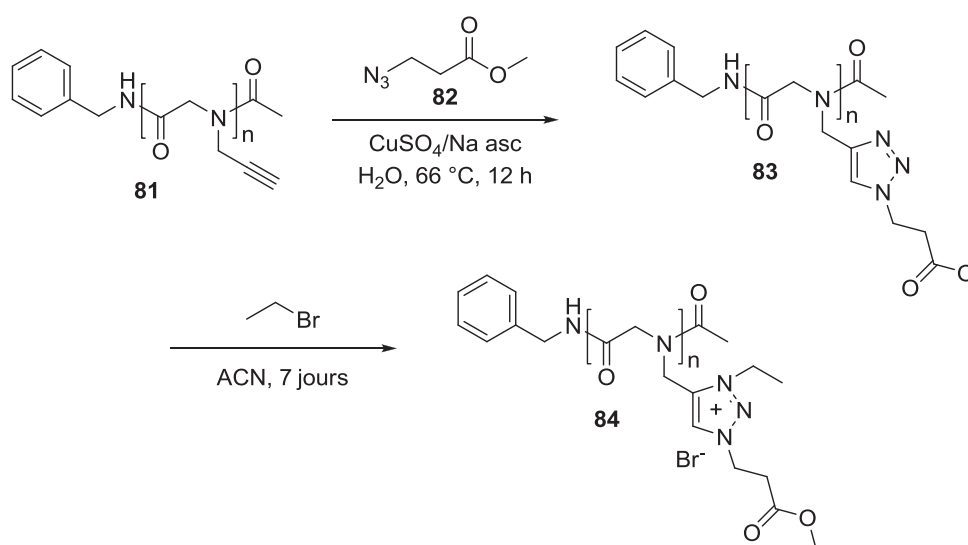


Schéma 19 : Synthèse d'un poly(1,2,3-triazolium) peptoid par une double modification post-polymérisation.^[30]

Quant à la deuxième modification, il s'agit d'une réaction de quaternisation du poly(1,2,3-triazole) **82** pour obtenir le poly(1,2,3-triazolium) **83**. L'agent quaternisant utilisé dans ce cas étant le bromoéthane et la réaction s'est déroulée pendant 7 jours sous reflux d'acétonitrile. Le degré de quaternisation atteint est de l'ordre de 80% (estimé par RMN) et la nouvelle T_g obtenue du TPIL **83** est égale à 13°C . De ce fait, ces auteurs ont exploré une nouvelle stratégie de fonctionnalisation des poly(peptide)s leur rendant ainsi de caractère conducteur.

Afin de généraliser toutes les approches de synthèse de tels poly(liquide ionique)s à structures 1,2,3-triazoliums illustrés précédemment, le Tableau 2 ci-dessous présente alors les différentes combinaisons groupements alkyles/anions ainsi les propriétés thermiques et de conductivité ionique des TPILs. Le développement de ces poly(1,2,3-triazolium)s repose soit sur des polymérisations directes de TILs^[27] ou monomères neutres^[26] soit sur des

modifications post-polymérisations de poly(1,2,3-triazole)s neutres.^[10,11,29,30] Ces différents travaux se sont intéressés à faire varier pour chaque poly(1,2,3-triazolium) la nature du groupement quaternisant et/ou la nature de l'anion afin d'étudier leurs influences sur les propriétés thermiques et de conductivité ionique (Tableau 2).

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des données bibliographiques concernant les TPILs.

TPILs	R	X ⁻	T _g (°C)	T _{d10} (°C)	σ _{DC} (S.cm ⁻¹ à 30 °C)	Réfs.
44	CH ₃	I	5	255	8,0 × 10 ⁻⁸	[10]
47	C ₇ H ₇	Br	-26	160	-	
48	CH ₃	I	5	218	2,2 × 10 ⁻¹¹	
50	CH ₃	BF ₄	-37	145	-	
51	CH ₃	PF ₆	-18	315	4,1 × 10 ⁻⁹	
52	CH ₃	NTf ₂	-35	340	1,6 × 10 ⁻⁵	
49	C ₄ H ₉	I	-13	215	4,5 × 10 ⁻⁸	[11]
53	C ₄ H ₉	BF ₄	-26	310	1,9 × 10 ⁻⁶	
54	C ₄ H ₉	PF ₆	-16	240	1,7 × 10 ⁻⁷	
55	C ₄ H ₉	NTf ₂	-48	210	6,2 × 10 ⁻⁷	
56	CH ₃	I	-28	213	9,0 × 10 ⁻⁹	
57	CH ₃	NTf ₂	-40	337	2,5 × 10 ⁻⁵	
58	HTz	NTf ₂	22	-	-	
59	EtOHTz	NTf ₂	71	-	-	
60	BOCNEtTz	NTf ₂	72	-	-	
61	DTz	NTf ₂	22	-	-	[27]
62	TEGTz	NTf ₂	-4	-	-	
63	PTz	NTf ₂	154	-	-	
64	PyTz	NTf ₂	101	-	-	
65	BTz	NTf ₂	108	-	-	
77	C ₃ H ₇	I	-36	203	1,1 × 10 ⁻⁷	
78	C ₃ H ₇	PF ₆	-20	223	1,4 × 10 ⁻⁸	
79	C ₃ H ₇	NTf ₂	-40	325	4,0 × 10 ⁻⁶	[29]
80	C ₃ H ₇	BF ₄	-48	209	1,9 × 10 ⁻⁶	
83	C ₂ H ₅	Br	13	-	-	[30]

On peut remarquer que les températures de dégradations thermiques les plus élevées ont été observées de l'ordre de 325, 337 et 340 °C respectivement aux poly(1,2,3-triazolium)s **79**, **57** et **52**. Ces TPILs possèdent un anion commun qui est le NTf₂⁻ avec un groupement méthyle (**52**, **57**) ou un groupement propyle (**79**) comme groupements alkyles. Pour les mêmes TPILs **52**, **57**, **79**, on note qu'ils possèdent aussi des σ_{DC} les plus élevées ($\sim 2 \times 10^{-5}$ (**52**, **57**) et 4×10^{-6} S.cm⁻¹ (**79**)) tout en ayant des faibles T_g qui sont de l'ordre de -40 °C.

D'autre part, on voit clairement que les polymères **52** et **57** ayant chacun le même squelette du polymère en TEG, le même méthyle en *N*-3 du 1,2,3-triazolium et ainsi le même anion NTf₂⁻ sont ceux qui possèdent de très proches σ_{DC} et les plus élevées ($\sim 2 \times 10^{-5}$ S.cm⁻¹). Ceci montre que l'anion NTf₂⁻ possède, en plus de sa forte stabilité chimique (structure volumineuse), une forte mobilité permettant alors d'augmenter la conductivité ionique de son matériau. Il semble alors que cette dernière combinaison CH₃/NTf₂⁻ permet au poly(1,2,3-triazolium) de meilleures propriétés thermiques et conductrices. Il est important de rappeler que ces deux TPILs **52** et **57** ont été synthétisés respectivement par une polyaddition CuAAC en masse d'un monomère AB neutre et modification post-polymérisation d'un poly(1,2,3-triazole) neutre. Pourtant la première méthode semble être plus courte et aussi efficace que la deuxième mais cette dernière souffre d'une perte de régiosélectivité qui tend à limiter ainsi la croissance des chaînes macromoléculaires ($DP_{n \text{ TPIL } 57} = 17$ et $DP_{n \text{ TPIL } 52} = 43$).

Quant aux autres TPILs **58-65** et **83**, ces derniers ont été analysés uniquement par DSC dont les valeurs obtenues dépendent de la nature du groupement en *N*-3 du cycle 1,2,3-triazolium. On note dans la série de TPILs **58-65** une seule et très faible T_g (-4 °C) observée dans le cas du TPIL **62** où le groupement alkyl étant de nature TEG ce qui montre que ce dernier groupement est à l'origine de cette baisse T_g comparée aux autres TPILs ayant des alkyls aliphatiques ou aromatiques (Tableau 2).

En se basant sur ces données bibliographiques, nous nous sommes intéressés à étudier cette fois d'une part l'influence des structures des unités monomères (C₁₁ et TEG) et d'autre part d'étudier l'influence des fonctions éther/ester introduites au voisinage du C-4 du noyau 1,2,3-triazolium sur les propriétés finales de quatre poly(1,2,3-triazolium)s ayant tous le même groupement alkyl (méthyle) et le même anion (NTf₂⁻).

III. Synthèse des monomères α -azoture- ω -alcyne

L'objectif que nous nous sommes fixés dans cette partie consiste à élaborer une série de quatre poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium)s par modification post-polymérisation de poly(1,2,3-triazole)s linéaires obtenus par CuAAC. Il était donc nécessaire de préparer en premier lieu les monomères α -azoture- ω -alcyne.

1. Synthèse des monomères éthers α -azoture- ω -alcyne

Nous nous sommes proposés de reproduire la synthèse des deux monomères α -azoture- ω -alcyne **1**^[19] et **2**^[31] possédant respectivement des enchainements aliphatiques en C₁₁ et en TEG. La première étape consistant en une substitution nucléophile du 11-bromo-undécane-1-ol ou du 2-(2-(2-chloroethoxy)ethoxy)ethanol par l'azoture de sodium a permis d'aboutir aux intermédiaires **1a** et **2a** comme le montre le Schéma 20. La fonctionnalisation alcyne de ces intermédiaires est effectuée en deuxième étape par une alkylation à partir du bromure de propargyle en présence d'hydruure de sodium. La purification des monomères éthers α -azoture- ω -alcyne **1** et **2** obtenus est effectuée par chromatographie sur colonne de silice. Leur caractérisation n'est pas reportée ici car ils sont déjà décrits dans la littérature.

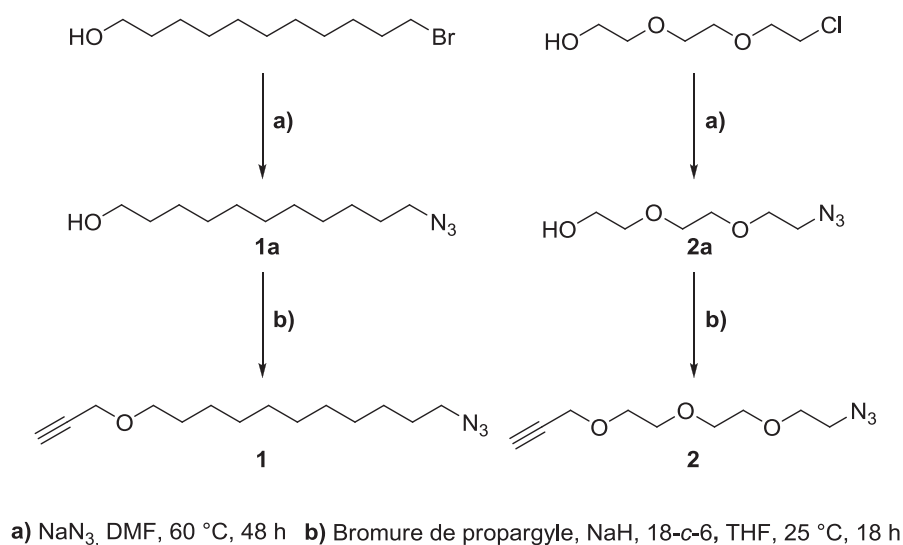


Schéma 20 : Synthèse des monomères éthers α -azoture- ω -alcyne **1 et **2**.**

Il est à signaler que lors du stockage ou de synthèse de ce type de monomères α -azoture- ω -alcyne, un couplage azoture-alcyne indésirable pourrait avoir lieu

thermiquement. Il faut donc éviter un chauffage trop important lors de l'introduction de la deuxième fonctionnalité et le produit formé doit être ainsi stocké à très basse température en absence de catalyseur. Il faut noter aussi que la première fonction introduite sur le substrat ne doit pas être dégradée lors de la deuxième étape de fonctionnalisation. Ceci explique pourquoi l'introduction de la fonction azoture doit se faire en premier lieu vu qu'elle nécessite un léger chauffage (60-80 °C) ; alors que l'éthynylation par alkylation ou par estérification peu avoir lieu à température ambiante.

2. Synthèse des monomères esters α -azoture- ω -alcyne

Les mêmes réactifs de départ utilisés lors de la synthèse des monomères **1,2** ont été aussi employés pour la préparation des monomères **3** et **4** comme le montre le Schéma 21.

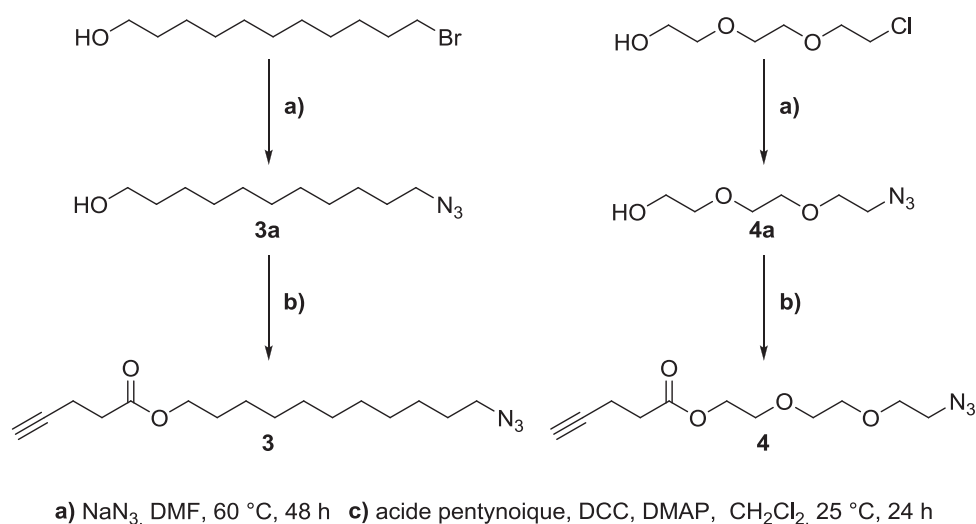


Schéma 21 : Synthèse des monomères esters **3 et **4**.**

Le monomère **3** a été déjà synthétisé par Drockenmuller et al. comme étant un précurseur hétérofonctionnel pour la polyaddition par CuAAC.^[19] Quant au monomère α -azoture- ω -alcyne **4**, il s'agit d'une nouvelle molécule organique qui a été préparée selon le même principe de préparation que le monomère **3**. L'ester **4** a été alors synthétisé en premier lieu par substitution nucléophile du 2-(2-(2-chloroéthoxy)éthoxy)éthanol par NaN_3 . La réaction a eu lieu dans le DMF à 60 °C pendant 48 h pour obtenir l'azoture correspondant **4a** avec un rendement de 91 %.

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé l'estérification de l'intermédiaire **4a** avec l'acide pentynoïque en présence de DCC et de DMAP dans le dichlorométhane à 25 °C

pendant 24 h. Après filtration du produit brut suivie d'une purification par chromatographie sur colonne de silice nous avons obtenu le monomère **4** sous forme d'un liquide jaune pale avec un rendement de 70,3 %.

Le monomère **4** a été caractérisé par RMN ^1H et ^{13}C (Figure 1). Nous pouvons noter le signal relatif au proton acétylénique H_a qui apparait sous forme d'un triplet centré à 1,97 ppm. La réaction d'azidation est confirmée par la présence du signal situé à 3,38 ppm caractéristique des protons méthylènes H_k adjacents à la fonction azoture.

La RMN ^{13}C confirme aussi la présence de tous les carbones relatifs à la structure du monomère **4**. En effet, on note la présence d'un singulet situé à 69,0 ppm qui correspond au carbone de la fonction alcyne C_a et également la présence d'un singulet situé à 171,7 ppm correspondant au carbonyle C_e de la fonction ester.

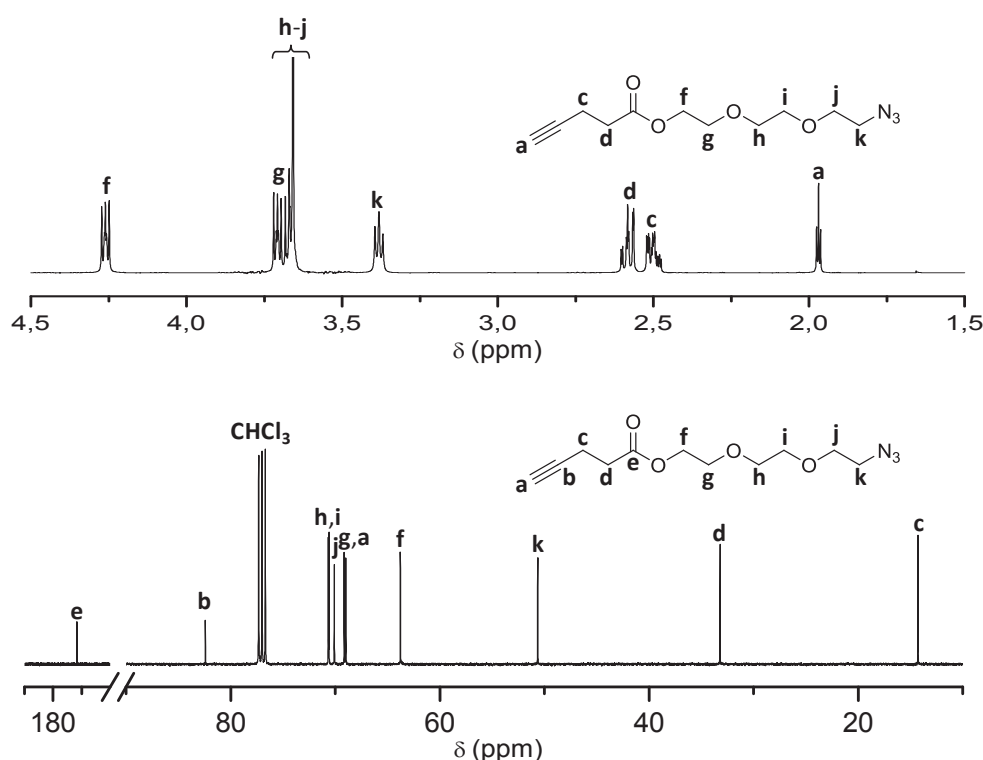


Figure 1 : Spectres RMN du ^1H et du ^{13}C du monomère **4**.

Ces résultats obtenus par RMN confirment l'efficacité des deux réactions d'azidation et d'alkylation permettant d'obtenir le monomère α -azoture- ω -alcyne **4** ayant une fonction ester. La caractérisation par HRMS a montré pour sa part un haut degré de pureté de ce monomère : $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{NaO}_4$, $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 278,1111$.

IV. Synthèse et caractérisation des poly(1,2,3-triazole)s

Le même protocole expérimental de polyaddition stratégie AB+AB par CuAAC a été appliqué pour les quatre monomères **1-4** (Schéma 22). Les polymérisations sont réalisées en solution dans le chloroforme, en présence d'un système catalytique composé de CuIP(OEt)_3 (0,02 éq. par rapport au monomère) et de DIPEA (1 éq. par rapport au monomère).

Après agitation pendant 72 h à 60 °C les mélanges réactionnels sont précipités plusieurs fois dans l'éther diéthylique pour donner les poly(1,2,3-triazole)s correspondants **5-8**.

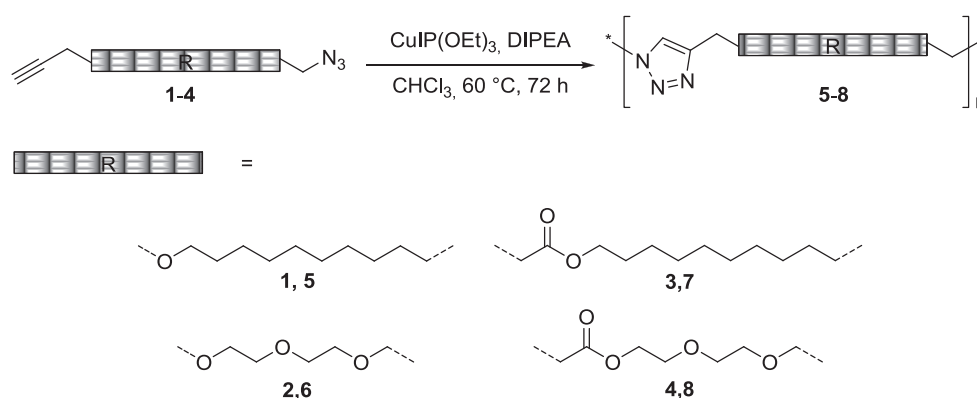


Schéma 22: Synthèse des poly(1,2,3-triazole)s **5-8**.

Si on compare la polyaddition de type AB+AB à celle de type AA+BB, on voit clairement que la première présente plus d'avantages:

- La masse en atomes d'azote dans les monomères hétérofonctionnels **1-4** est plus faible que dans les monomères diazotures **6-10** synthétisées dans le deuxième chapitre ce qui réduit par conséquent le caractère explosif des azotures.
- Lors de la polyaddition de type AA+BB il était nécessaire de faire un ajustement de la stœchiométrie des entités fonctionnelles avant la polymérisation. Pour la polyaddition des monomères **1-4** cet ajustement n'a pas lieu d'être étant donné la nature hétérofonctionnelle de ces précurseurs.

Les quatre poly(1,2,3-triazole)s **5-8** obtenus ont été caractérisés par RMN ^1H . Tous les spectres montrent l'efficacité de la polyaddition par CuAAC par la présence du signal caractéristique du proton relatif au noyau 1,2,3-triazole et l'absence des bouts de chaînes.

La Figure 2 compare à titre d'exemple le spectre RMN ^1H du poly(1,2,3-triazole) **8** et de son précurseur correspondant **4**. La formation du noyau 1,2,3-triazole est confirmée par l'apparition du signal situé à 7,81 correspondant au proton H_A et la disparition totale du triplet situé à 1,97 ppm relatif au proton H_a de la fonction alcyne. Nous pouvons noter aussi que les signaux relatifs aux protons H_c et H_k du monomère sont déblindés après polyaddition vers les signaux des protons H_c et H_k en alpha du noyau 1,2,3-triazole dans le spectre du polymère. Les mêmes observations ont été faites après l'étude des spectres RMN ^1H du reste des poly(1,2,3-triazole)s **5-7**.

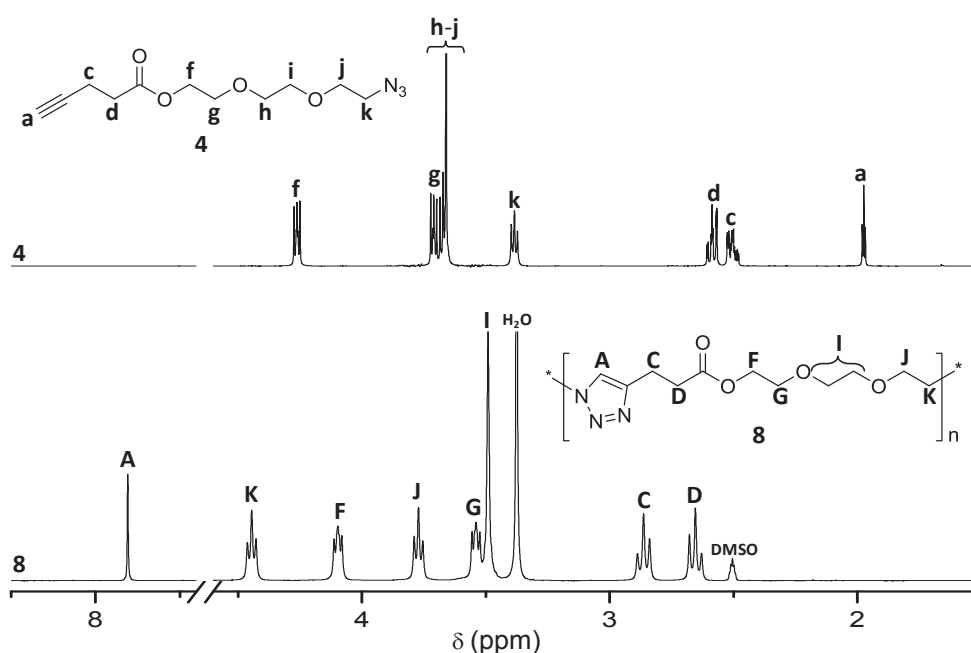


Figure 2 : Spectres RMN du ^1H du monomère **4** et du poly(1,2,3-triazole) correspondant **8**.

Une étude de solubilité des poly(1,2,3-triazole)s **5-8** a été réalisée dans différents solvants. Le Tableau 3 résume les résultats obtenus.

Les poly(1,2,3-triazole)s **5-8** sont insolubles dans les alcanes, l'acétate d'éthyle, l'éther diéthylique, le tétrahydrofurane et le toluène. En revanche, ils sont solubles dans le chloroforme, le dichlorométhane ou dans les solvants polaires aprotiques tels que le DMF et le DMSO. Ces propriétés de solubilité sont à corréliser avec la nature chimique des unités monomères et également avec la masse molaire des polymères synthétisés. On remarque aussi que le seul poly(1,2,3-triazole) soluble dans l'eau est le polyéther **6**.

Tableau 3: Solubilité des poly(1,2,3-triazole)s 5-8.

Polym.	H ₂ O	Heptane	MeOH	AcEt	Acetone	Et ₂ O	THF	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CH ₃ CN	PhCH ₃	DMF	DMSO
5	-	-	-	-	-	-	-	++	++	-	-	+	++
6	++	-	~	-	-	-	-	++	++	++	~	++	++
7	-	-	-	-	-	-	-	++	++	-	-	+	++
8	-	-	+	-	-	-	-	++	++	++	-	++	++

(++) soluble à 10 mg/mL; (+) soluble à 1 mg/mL; (~) partiellement soluble à 1 mg/mL; (-) totalement insoluble à 1 mg/mL.

Les poly(1,2,3-triazole)s **5-8** ont été ensuite caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique (Figure 3). Les quatre poly(1,2,3-triazole)s **5-8** présentent une distribution symétrique monomodale. Une calibration conventionnelle basée sur des standards de polystyrène nous a permis de calculer des masses molaires moyennes en nombres comprises entre 12 200 et 27 500 g/mol avec une dispersité variant entre 1,42 et 2,20 (Tableau 4).

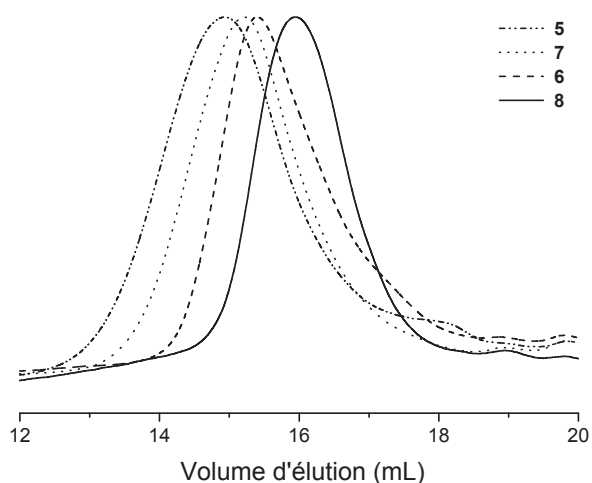


Figure 3 : Courbes SEC des polytriazoles 5-8.

Des analyses par ATG et DSC ont été réalisées pour les poly(1,2,3-triazole)s **5-8** afin de déterminer leur comportement thermique. Le Tableau 4 propose un bilan des résultats obtenus par ces deux techniques. D'après les expériences DSC, on voit que les poly(1,2,3-triazole)s **5,7** présentent un caractère semi-cristallin avec une température de transition vitreuse de l'ordre de -10 °C et des températures de fusion de 107 et 115 °C respectivement, ce qui est dû à la présence de la chaîne aliphatique en C₁₁. D'autre part, le remplacement de

la liaison éther par une liaison ester a peu d'influence sur les valeurs de T_m , indiquant que les propriétés thermiques sont principalement régies par les unités 1,2,3-triazoles. Par contre, les poly(1,2,3-triazole)s **6,8** sont totalement amorphes avec des valeurs T_g de -23 et -30 °C respectivement. Cette perte en cristallinité est due essentiellement à la structure chimique des monomères **2,4** en TEG qui confèrent aux polymères plus de flexibilité (chaines plus libres et mobiles ce qui empêche par conséquent leur cristallinité). Ceci est traduit alors par les faibles T_g obtenues par rapport à celles des polymères **5,7** en C₁₁.

Tableau 4: Propriétés thermiques et masses molaires des poly(1,2,3-triazole)s 5-8.

N°	T_g^a (°C)	T_m^a (°C)	T_{d10}^b (°C)	M_n^c (g mol ⁻¹)	\bar{D}^c
5	-9	107	340	25.700	1,71
6	-23	/	345	16.600	1,42
7	-12	115	353	18.000	2,20
8	-30	/	365	12.200	2,50

^a Obtenu par DSC, ^b Obtenu par ATG, ^c Obtenu par SEC

La stabilité thermique des poly(1,2,3-triazole)s **5-8** a été mesurée par ATG et les températures de dégradation T_{d10} ont été calculées à partir de 10% de perte en masse sous atmosphère inerte. Ces analyses révèlent une bonne tenue thermique de ces poly(1,2,3-triazole)s puisque la première perte de masse survient entre 340 et 365 °C (Figure 4). Ceci est principalement dû à la grande stabilité thermique du noyau 1,2,3-triazole.

Si on compare les valeurs de T_{d10} obtenues dans le cas des polyesters **7,8** avec celles des polyéthers **5,6** on note une différence respective de l'ordre de 13 et 20 °C. Ceci peut être attribué à la présence de liaisons esters dans les deux poly(1,2,3-triazole)s qui ont tendance à augmenter leurs stabilités.

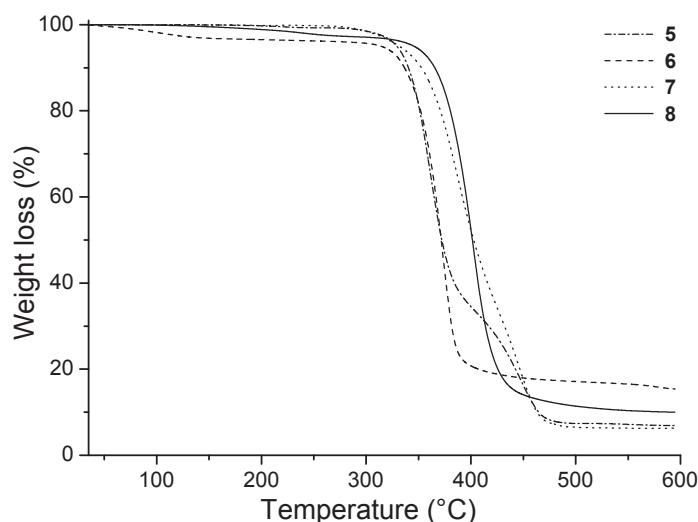


Figure 4 : ATG des poly(1,2,3-triazole)s 5-8.

V. Synthèse et caractérisation des poly(1,2,3-triazolium)s

La synthèse de poly(liquide ionique)s linéaires à structure triazolium **9-12** a été basée sur une modification post-polymérisation des poly(1,2,3-triazole)s **5-8** synthétisés. Cette voie porte alors sur deux étapes:

- Une première étape appelée quaternisation qui consiste à créer le cation par une alkylation d'un atome hétérocyclique possédant un doublet non liant. Dans notre cas c'est l'atome d'azote en position *N*-3 du noyau 1,2,3-triazole. Cette quaternisation se réalise en présence, le plus communément, d'un halogénure RX (où R est une chaîne de type alkyl et X un ion de chlorure, bromure ou iodure) sous reflux d'acétonitrile. Le 1,2,3-triazole est alors transformé en groupe 1,2,3-triazolium possédant un contre anion halogénure.

- Une deuxième étape appelée métathèse anionique consiste à remplacer l'halogénure par d'autres types d'anions ayant des propriétés différentes ou plus intéressantes.

En prenant compte des travaux de Drockenmuller et al.^[10,11] notre objectif a été de synthétiser principalement des TPILs ayant un méthyle comme groupement quaternisant et l'anion NTf₂⁻ comme contre ion vu qu'il a été démontré plus stable thermiquement et plus conducteur que les autres anions utilisés (I⁻, PF₆⁻, BF₄⁻...).

Nous avons alors procédé à la synthèse des TPILs **9-12** par quaternisation des unités 1,2,3-triazoles des 4 poly(1,2,3-triazole)s **5-8** (Schéma 23). Cette réaction a été réalisée dans le chloroforme pour **9,10**, l'acétonitrile pour **12** et un mélange 1 :1 de ces deux solvants pour

11 en ajoutant 10 équivalents d'iodométhane par rapport aux noyaux 1,2,3-triazoles. Après 72 h de réaction à 60 °C les mélanges réactionnels ont été précipités deux fois dans l'éther diéthylique. Les anions iodures ainsi formés ont été alors remplacés par le lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide LiTFSI par une simple réaction dans l'acétonitrile à 45 °C pendant 18 h. Les poly(1,2,3-méthyl-triazolium)s **9-12** obtenus ont été précipités trois fois dans un mélange 9:1 d'éther diéthylique et de méthanol pour enlever les sels résiduels.

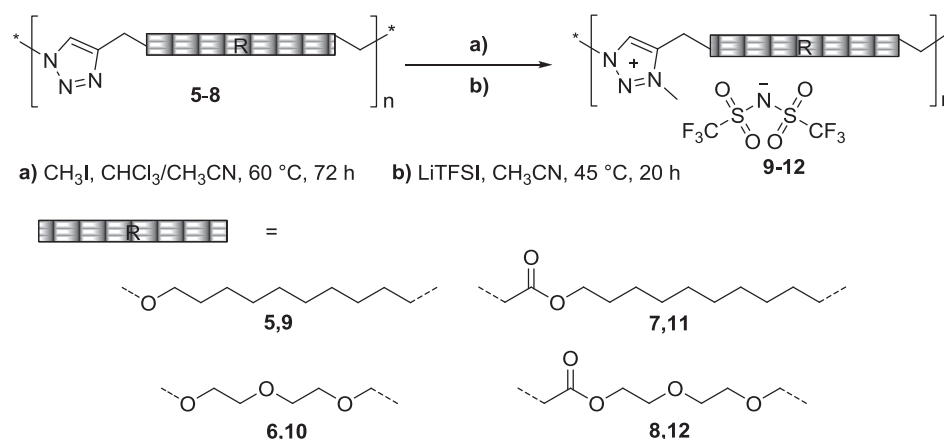


Schéma 23 : Synthèse d'une série de poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium)s 9-12.

Cette série de poly(3-méthyl(1,2,3-triazolium)bis(trifluorométhylsulfonyl)imide)s **9-12** a été caractérisée tout d'abord par RMN ^1H . La Figure 5 présente le spectre RMN ^1H du poly(1,2,3-triazole) **8** neutre et du poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium) **12** correspondant.

La formation du cation 1,2,3-triazolium est confirmée par l'apparition d'un nouveau signal situé à 8,75 ppm. On remarque aussi la disparition totale du signal caractéristique du noyau 1,2,3-triazole situé initialement à 7,81 ppm.

On observe également dans le spectre du TPIL **12** la présence d'un nouveau singulet situé à 4,26 ppm, qui n'était pas présent dans le spectre du poly(1,2,3-triazole) neutre **8**, et qui correspond aux protons H_j du groupement méthyle introduit à la position *N*-3 du cycle 1,2,3-triazole. De plus, tous les autres signaux relatifs aux protons de l'unité de répétition du TPIL **12** ont été déblindés de 0,2 ppm par rapport aux signaux du poly(1,2,3-triazole) de départ **8**. Par exemple le signal relatif aux protons H_h en alpha du noyau 1,2,3-triazole a été initialement situé à un déplacement chimique de 4,56 ppm est déplacé, après quaternisation, à un déplacement chimique de 4,77 ppm.

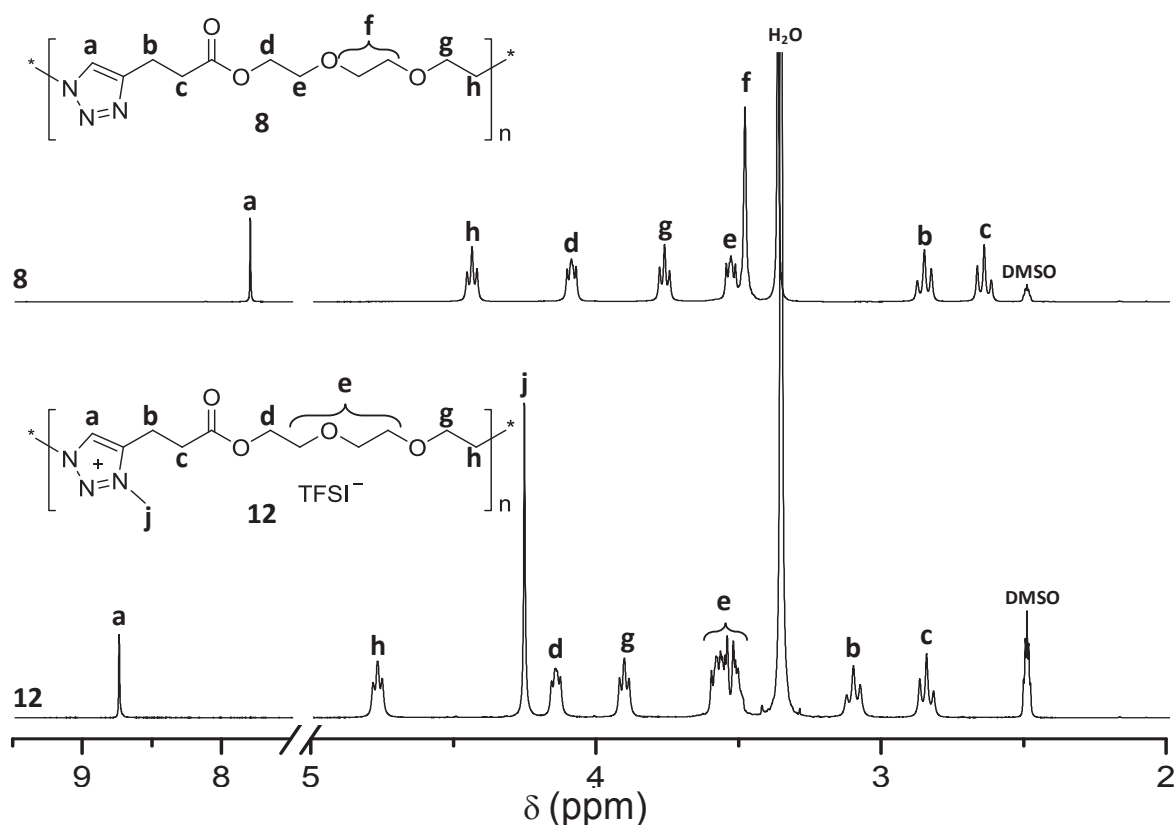


Figure 5 : Spectres RMN ^1H du poly(1,2,3-triazole) **4** et du poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium) **12**.

Toutes ces caractéristiques ont été également observées dans les spectres RMN ^1H des autres TPILS **9-11** comme le montre la Figure 6. Tous ces spectres révèlent la formation du noyau 1,2,3-triazolium (8,87-8,76 ppm) et l'apparition du singulet du méthyle vers $\sim 4,2$ ppm et montrent bien aussi l'absence de tous pics résiduels des signaux relatifs aux poly(1,2,3-triazole)s ce qui prouve l'efficacité des processus de quaternisation et métathèse anionique appliqués aux poly(1,2,3-triazole)s **5-8**.

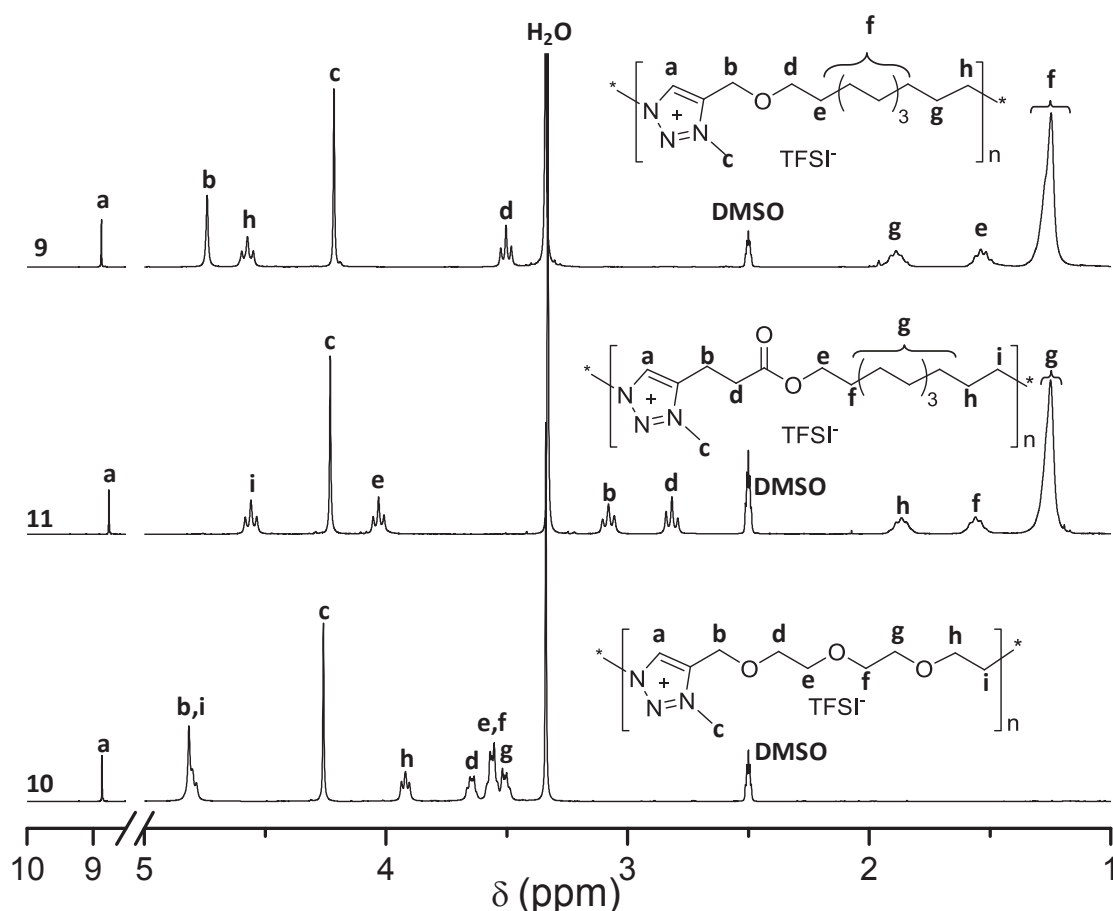


Figure 6 : Spectres RMN ^1H des poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium)s 9-11.

Nous avons aussi caractérisé cette série de TPILs **9-12** par RMN ^{13}C à température ambiante dans le $\text{DMSO-}d_6$ qui nous a permis de justifier l'efficacité de la métathèse anionique. La Figure 7 montre la superposition des 4 spectres RMN du ^{13}C des 4 poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium)s.

Tous ces spectres ne montrent que les signaux exacts relatifs aux différentes structures des TPILs synthétisés **9-12**. La présence, dans tous ces spectres, d'un quadruplet vers 120 ppm prouve bien la présence du contre-ion NTf_2^- , cependant, l'intensité de ce quadruplet pour les polyesters **11,12** semble plus faible que pour les polyéthers **9,10**. Ceci nous laisse penser que la fonction ester est susceptible d'interagir avec l'anion NTf_2^- réduisant ainsi sa mobilité en le gardant en position figée ou masquée ce qui explique sa faible intensité comparée à celle présente dans le cas des polyéthers **9,10** dont le mécanisme n'est pas encore identifié.

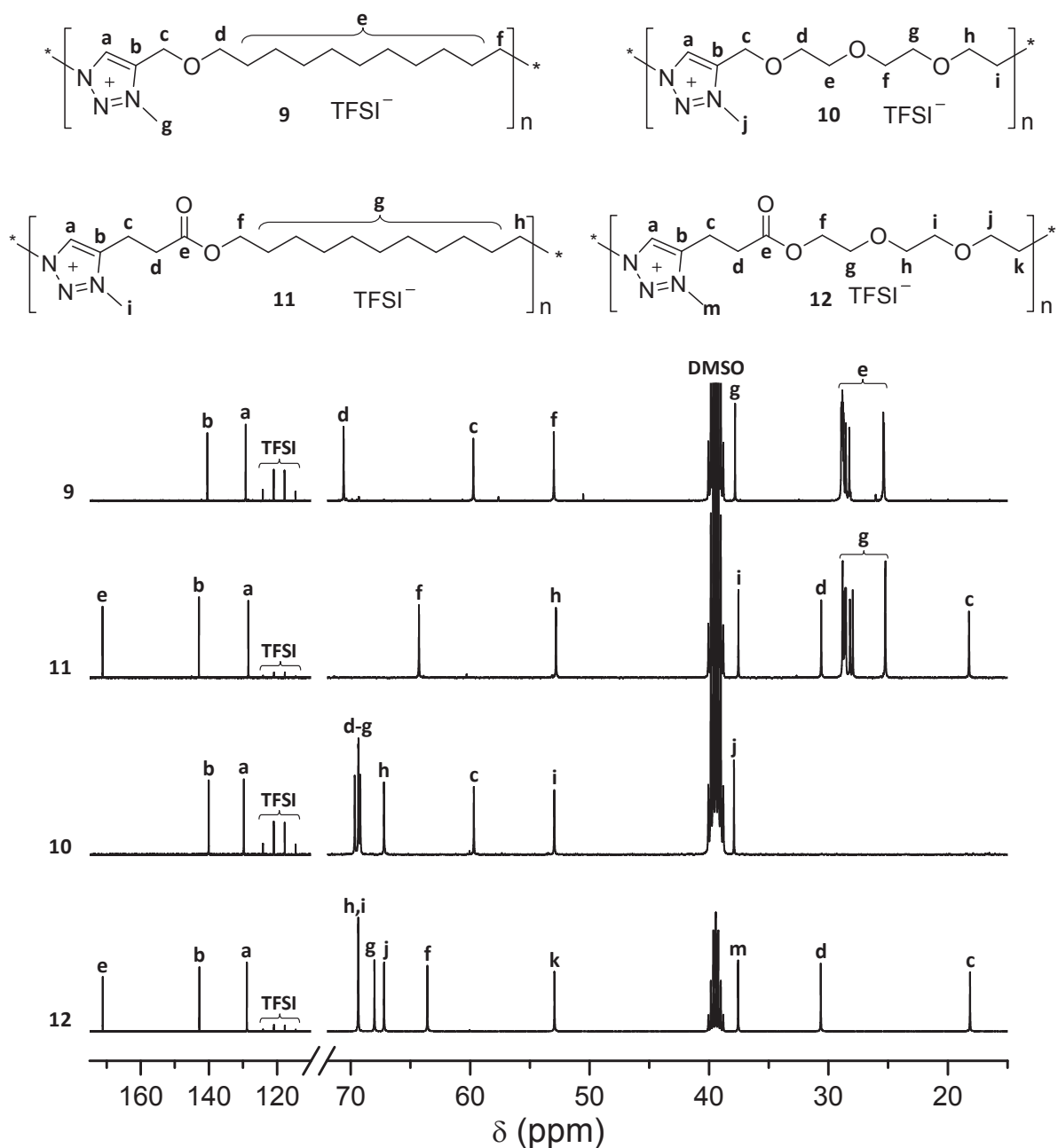


Figure 7 : Spectres RMN ^{13}C des poly(3-méthyl(1,2,3-triazolium)bis(trifluorométhylsulfonyl)imide)s 9-12.

En comparant le Tableau de solubilité 3 des poly(1,2,3-triazole)s **5-8** avec le Tableau 5 des poly(1,2,3-triazolium)s **9-12** on remarque que l'apport des charges ioniques dans la structure des chaînes de polymères modifie considérablement les propriétés de solubilité des TPILS. En effet, on remarque à titre d'exemple les poly(1,2,3-triazolium)s **9** et **10** sont solubles dans l'acétone contrairement à leurs précurseurs **5** et **6** qui ont y été insolubles. On observe également que le poly(1,2,6-triazole) neutre **6** étant soluble dans l'eau, lors de la modification (quaternisation et échange anionique) qu'il a subi le poly(1,2,3-triazolium)

résultant **10** est devenu totalement insoluble. Ceci est dû au caractère hydrophobe du TFSI⁻ rendant le polymère qu'il contient insoluble dans l'eau.

Tableau 5: Solubilité des poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium)s 9-12.

Polym.	H ₂ O ^[a]	Heptane	MeOH	EtOAc	Acetone	Et ₂ O	THF	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CH ₃ CN	PhCH ₃	DMF	DMSO
9	-	-	++	~	+	-	~	++	~	++	-	++	++
10	-	-	++	-	++	-	-	++	-	++	-	++	++
11	-	-	++	-	~	-	-	++	~	++	-	++	++
12	-	-	++	-	-	-	-	++	~	++	-	++	++

(++) soluble à 10 mg/mL; (+) soluble à 1 mg/mL; (~) partiellement soluble à 1 mg/mL; (-) totalement insoluble à 1 mg/mL.

Les poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium)s **9-12** ont été ensuite analysés par DSC et ATG dont les résultats sont regroupés dans le Tableau 6. Tout d'abord, on remarque que tous les TPILs **9-12** sont amorphes. Les poly(1,2,3- triazole)s neutres **5,7** semi-cristallins deviennent amorphes après leur quaternisation (TPILs **9,11**) qui est du probablement à la mobilité du contre ion qui empêche toute forme de cristallinité. L'influence de la quaternisation sur les propriétés thermiques se traduit par une chute notable des T_g des polyéthers **9,10** par rapport à leurs homologues neutres **5,6** avec une différence de 59 et 12 °C, respectivement. Contrairement aux T_g des polyesters **11,12** qui révèlent une augmentation de 14 et 17 °C par rapport aux précurseurs neutres **7,8**. On remarque aussi que les valeurs de T_g des polyesters **11,12** ($T_g \sim 2$ et -13 °C) sont plus élevées à celle des polyéthers **9,10** ($T_g \sim -68$ et -35 °C). Ce résultat peut être aussi en corrélation avec les résultats obtenus par RMN ¹³C. Il semble alors que la mobilité de l'anion NTf₂⁻ est limitée suite à une interaction inconnue avec la fonction ester qui entraine alors l'augmentation de cette T_g dans le cas de ces polyesters. On pourra rajouter à cela que le TPIL **9** présente une T_g (-68 °C) plus faible que celui du TPIL **44** (5 °C) ^[10] ayant la même chaîne en C₁₁ et comme contre ion l'iodure ce qui se traduit par la forte mobilité de l'anion NTf₂⁻ par rapport à I⁻ conduisant alors à la diminution de sa T_g .

Tableau 6: Propriétés thermiques et de conductivité ionique des poly(1,2,3-triazolium)s 9-12.

Polym.	$T_g^{a)}$ [°C]	$T_{d10}^{b)}$ [°C]	$\sigma_0^{c)}$ at 30 °C [S cm ⁻¹]	$\sigma_\infty^{d)}$ [S cm ⁻¹]	$B^{d)}$ [K]	$T_0^{d)}$ [K]
9	-68	371	$8,5 \times 10^{-6}$	0,40	1212	191
10	-35	340	$1,6 \times 10^{-5}$	0,27	850	214
11	2	203	$2,1 \times 10^{-7}$	1,83	1488	211
12	-13	222	$1,0 \times 10^{-7}$	2,02	1301	226

^a Obtenu par DSC, ^b Obtenu par ATG, ^c Obtenu par BDS, ^d Obtenus à partir du fit de VTF

Les analyses par ATG ont montré également l'influence des réactions de quaternisation et de métathèse anionique réalisées sur les poly(1,2,3-triazole)s neutres **5-8** sur la stabilité thermique des TPILs résultants. La Figure 8 présente les différentes courbes obtenues par ATG sous atmosphère inerte des TPILs **9-12** dont les valeurs de T_{d10} sont indiquées dans le Tableau 6.

Les polyesters et les polyéthers à noyaux 1,2,3-triazole **5-8** ont tous montré des propriétés de stabilité thermique similaires ($T_{d10} \sim 340-365$ °C), suite à leur modification, leurs homologues à noyaux 3-méthyl-1,2,3-triazoliums **9-12** se comportent différemment puisque leurs valeurs de T_{d10} varient entre 203 et 371 °C. De plus, on note une faible stabilité marquée dans le cas des polyesters **11,12** ($T_{d10} \sim 200-220$ °C) par rapport aux polyéthers **9,10** ($T_{d10} \sim 370-340$ °C) (Figure 8). Ceci peut être attribué à la présence de la liaison ester (électroattracteur) pourtant située en gamma du C-4 du noyau 1,2,3-triazolium qui pourrait diminuer sa stabilité et/ou son interaction avec l'anion NTf₂⁻ (très stable) réduisant ainsi la stabilité des TPILs correspondants (**11,12**).

On remarque également que, dans le cas des polyéthers **9,10**, il semble que la structure aliphatique en C₁₁ dans le cas d'un polymère chargé **9** permet une stabilité thermique plus intéressante que son précurseur neutre **5** et également le TPIL **10** à structure TEG (30 °C de différence dans les deux cas). Enfin et pour le même TPIL **9**, cette stabilité thermique a largement augmenté par rapport à son analogue **44** ayant un contre ion I⁻ ($T_{d10} = 255$ °C).^[10]

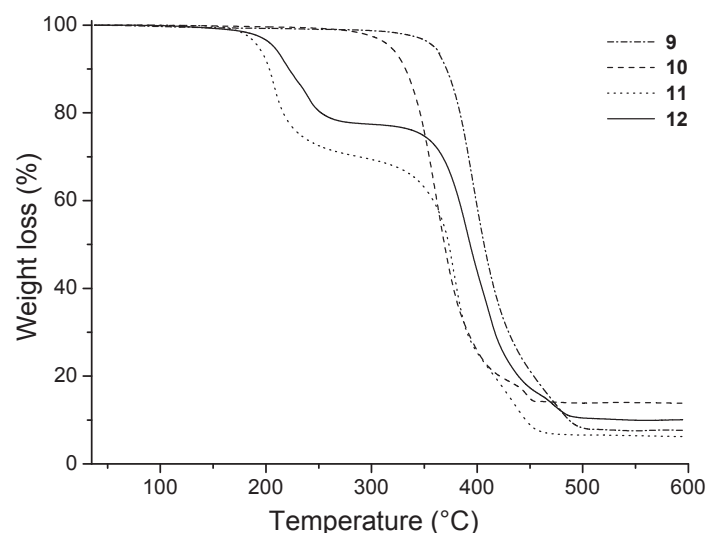


Figure 8 : ATG des poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium)s 9-12.

Nous nous sommes intéressés en fin de cette partie à mesurer la conductivité ionique anhydre des poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium)s **9-12** sous forme de films à différentes températures. Ces mesures de conductivité ionique sont obtenues par spectroscopie diélectrique à large bande (BDS) au moyen d'un spectromètre (Novocontrol GmbH) sur une large gamme de fréquence qui varie de 10^{-1} à 10^7 Hz. Les films ont été obtenus par un dépôt de solutions de ces TPILs dans l'acétonitrile sur une électrode en platine formant ainsi un film homogène qui est ensuite soumis à un séchage sous vide pendant 24 h à 110 °C. Ensuite, on pose un espaceur en Teflon sur le film puis on place la deuxième électrode au dessus. Cet espaceur est d'épaisseur de 200 μm permettant de définir la distance exacte entre les électrodes. L'ensemble est ensuite placé à l'intérieur du cryostat du spectromètre diélectrique sous flux d'azote puis soumis à un traitement thermique pendant 4 h pour équilibrer l'échantillon.

La spectroscopie diélectrique à large bande mesure alors la conductivité diélectrique complexe suivante :

$$\sigma^*(\omega, T) = \sigma'(\omega, T) + i \sigma''(\omega, T)$$

Avec σ' et σ'' qui correspondent respectivement à la partie réelle et imaginaire de la conductivité diélectrique. Cette fonction complexe σ^* a été alors mesurée sous flux d'azote dans une gamme de fréquences allant de 10^{-1} jusqu'à 10^7 Hz en faisant varier la température entre 110 et – 70 °C.

La Figure 9 représente l'évolution de la conductivité réelle obtenue σ' des poly(3-méthyl(1,2,3triazolium)bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) **9-12** en fonction de la fréquence du champ excitateur.

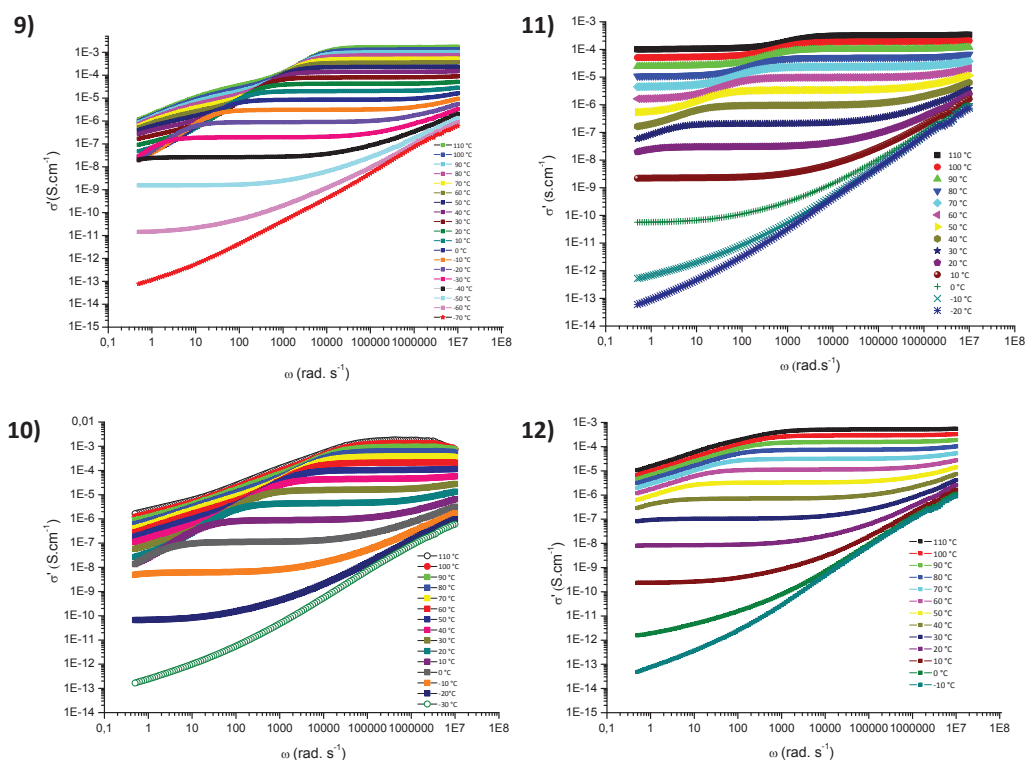


Figure 9 : Evolution de la conductivité réelle en fonction de la fréquence des poly(3-méthyl(1,2,3triazolium)bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) **9-12 à différentes températures.**

L'évolution en fréquence de la conductivité réelle σ' présente trois domaines distincts (Figure 10) : on voit clairement que cette conductivité σ' atteint des valeurs maximales à des fréquences élevées dues au passage des charges d'une dynamique diffusive à une autre subdiffusive caractérisée d'un saut de la conductivité relative aux fluctuations des espèces ioniques. Cette transition est marquée par une fréquence caractéristique f_E relative au temps de relaxation des charges ioniques ($\tau_E = 1/(2\pi f_E)$). Lorsque la fréquence du champ électrique appliquée est inférieure à cette fréquence f_E la conductivité σ' atteint un plateau dont il est possible d'estimer la conductivité du courant direct notée σ_{DC} . A basses fréquences inférieures à la fréquence caractéristique f_E , on constate que la conductivité σ' décroît résultant de la polarisation des électrodes qui induit cette diminution.

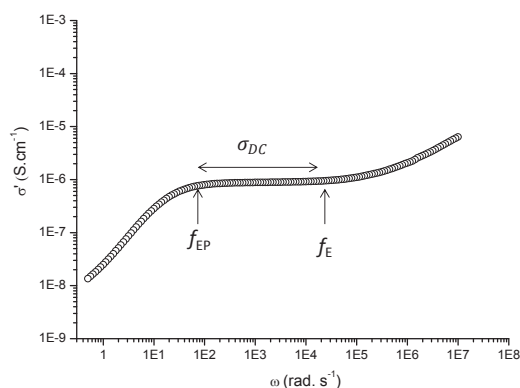


Figure 10 : Evolution de la conductivité réelle du TPIL 10 en fonction de la fréquence à 0°C.

Nous avons tracé ensuite les courbes qui expriment la conductivité ionique σ_{DC} obtenue à partir des plateaux des spectres précédents en fonction de l'inverse de température (Figure 11). Comme il a été rapporté dans la littérature,^[32] la conductivité ionique, au dessus de la température de transition vitreuse, ne suit pas une loi d'Arrhenius : ceci est du aux mouvements coopératifs des charges ioniques avec la matrice polymère exprimant alors que les ions participant au processus de conduction ne se déplacent pas de façon individuelle. C'est pourquoi les données expérimentales (Figure 11) ont été "fittées" à l'ordre d'un autre modèle de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) qui a permis de définir la conductivité ionique σ_{DC} en fonction de la température et déterminer par conséquent les autres paramètres expérimentaux dont elle dépend.

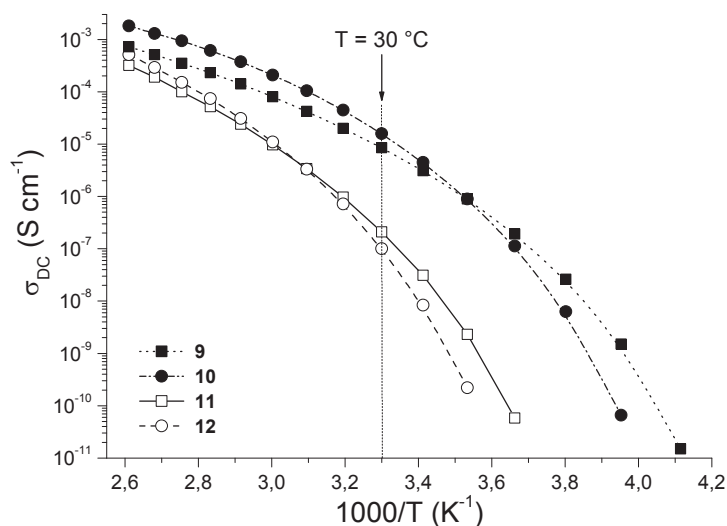


Figure 11 : Evolution de la conductivité σ_{DC} en fonction de l'inverse de la température pour les poly(3-méthyl(1,2,3triazolium)bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) 9-12.

La conductivité σ_{DC} peut être alors exprimée par l'équation suivante :

$$\sigma_{DC} = \sigma_{\infty} e^{-\left(\frac{B}{T-T_0}\right)}$$

Avec :

σ_{∞} : la conductivité infinie dans la région des hautes températures

B : le paramètre de "fit" correspondant à l'énergie d'activation

T_0 : Température de Vogel

Les valeurs de ces paramètres ainsi que les valeurs de σ_{DC} prises à 30 °C sont consignées dans le Tableau 6. On remarque tout d'abord que les valeurs de conductivités ioniques σ_{DC} obtenues sont en bon accord avec celles décrites dans la littérature.^[10,11,26,29] La conductivité ionique des poly(liquide ionique)s dépend généralement de la nature de l'anion introduit dans le polymère ce qui est confirmé par la valeur plus élevée de σ_{DC} du TPIL **9** ($8,5 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$) par rapport au TPIL **44** ($8,0 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$)^[10] qui ont respectivement des contre-ions NTf₂⁻ et I⁻. Dans cette série de TPILs **9-12**, les unités monomères en C₁₁ ou en TEG qu'ils contiennent ont montré une légère influence sur la conductivité ionique résultante (exp : $\sigma_{DC11} (\text{C}_{11}/\text{ester}) = 2,1 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ et $\sigma_{DC12} (\text{TEG}/\text{ester}) = 1,0 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$). Cependant, cette conductivité ionique étant plus élevée dans le cas des polyéthers **9,10** ($\sigma_{DC} \sim 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$) que dans le cas des polyesters **11,12** ($\sigma_{DC} \sim 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$). Ceci montre que la conductivité ionique dépend aussi de la fonction ester introduite dans les structures des TPILs **11,12**. Ce résultat confirme alors les résultats obtenus précédemment (DSC, ATG et RMN ¹³C) qui ont fait appel à la présence d'une réaction qui s'établit entre l'anion NTf₂⁻ et la fonction ester qui l'empêche à se déplacer le long des chaînes polymères d'où la baisse des conductivités ioniques de leurs TPILs correspondants.

VI. Conclusion

Dans cette deuxième partie nous avons rapporté la synthèse d'une variété de monomères α -azoture- ω -alcyne éthers et esters en structure aliphatique et en TEG qui ont été ensuite polymérisés par CuAAC pour obtenir des poly(1,2,3-triazole)s linéaires. Les analyses par RMN et SEC ont démontré que la réaction CuAAC est un outil adéquat pour une telle polyaddition (stratégie AB+AB) et obtenant de hautes masses molaires allant jusqu'à 25 700 g.mol⁻¹. Les analyses par ATG et DSC ont relevé clairement l'influence de ces structures sur les propriétés thermiques obtenues. En effet la chaîne aliphatique en C₁₁ confère aux polytriazoles résultants un caractère semi-cristallin qui n'était pas le cas pour les structures en TEG. D'autre part, les liaisons esters semblent être, d'une manière surprenante, plus stables que celles des éthers ce qui a été exprimé par les analyses d'ATG.

Nous avons ensuite abordé la synthèse des poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium)s par une réaction de quaternisation suivie d'une métathèse anionique. Les analyses par RMN ¹H et ¹³C ont montré l'efficacité de ces deux processus par l'apparition simultanée des signaux caractéristiques du noyau 1,2,3-triazolium et du groupement méthyle porté par l'azote en position N-3 et aussi la présence des quadriplets du fluor de l'anion NTf₂⁻ dans les spectres ¹³C des quatre TPILs. La solubilité des TPILs est améliorée par rapport à leurs précurseurs neutres grâce à l'apport des charges ioniques qui confèrent un caractère plus polaire aux TPILs. Les résultats obtenus par DSC et ATG suggèrent la présence d'une réaction secondaire qui se produit entre la fonction ester et l'anion NTf₂⁻ responsable d'une chute notable des résistances thermiques. A la différence des liaisons éthers qui ont montré un caractère inerte vis-à-vis de cet anion tout en permettant une stabilité thermique élevée.

Les analyses faites par BDS ont montré que les valeurs de conductivité ionique obtenues sont plus faibles dans le cas des polyesters. Ceci est probablement dû à la présence d'une forte interaction entre le carbonyle de l'ester et l'anion bis(trifluorométhylsulfonyle) imide ce qui tend à diminuer la mobilité et réduire la conductivité des TPILs possédant un groupement ester. Quant aux structures des unités monomères en TEG ou en C₁₁, elles ont montré une très faible influence sur la conductivité ionique exprimée par les valeurs de σ_{DC} assez proches obtenues dans le cas des deux polyesters ou les deux polyéthers.

Pour conclure, il s'est avéré que la présence des unités monomères en TEG ou en C₁₁ a peu d'influence sur les propriétés thermique et de conductivité ionique. En revanche, il semble que l'effet attracteur de la fonction ester (située en gamma du 1,2,3-triazolium) et/ou son interaction avec l'anion NTf₂⁻ ont conduit à une faible résistance thermique et une diminution de la conductivité ionique des polyesters. Au vu de ces résultats nous envisagerons de synthétiser des monomères α-azoture-ω-alcyne ayant des fonctions de nature électrodonneur (exemple : sulfonyle) afin d'augmenter la stabilité du noyau 1,2,3-triazolium ou un groupement fluoré pour empêcher toute interaction avec l'anion permettant ainsi une conductivité ionique plus intéressante.

VII. Références bibliographiques

- [1] D. Mecerreyes, Progress in Polymer Science, **2011**, 36, 1629-1648.
- [2] J. Yuan, M. Antonietti, Progress in Polymer Science, **2011**, 52, 1469-1482.
- [3] J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti, Progress in Polymer Science, **2013**, 38, 1009-1036.
- [4] M. Hirao, K. Ito, H. Ohno, Electrochimica Acta, **2000**, 45, 1291-1294.
- [5] A. Shaplov, L. Goujon, F. Vidal, E. I. Lozinkaya, F. Meyer, I. A. Malysshkina, C. Chevrot, D. Teyssié, I. L. Odinet, Y. S. Vygodski, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, **2009**, 47, 4245-4266.
- [6] J. Pinaud, J. Vignolle, Y. Gnanou, D. Taton, Macromolecules, **2011**, 44, 1900-1908.
- [7] K. Vijayakrishna, S. K. Jewrajka, A. Ruiz, R. Marcilla, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, D. Taton, Y. Gnanou, Macromolecules, **2008**, 41, 6299-6308.
- [8] N. Matsumi, K. Sugai, M. Miyake, H. Ohno, Macromolecules, **2006**, 39, 6924-6927.
- [9] P. Li, Q. Zhao, J. L. Anderson, S. Varanasi, M. R. Coleman, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, **2010**, 48, 4036-4046.
- [10] P. D. Raytchev, S. Beghdadi, A. Serghei, E. Drockenmuller, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2013**, 51, 34-38.
- [11] B. P. Muraboyina, M. M. Obadia, I. Allaoua, R. Sood, A. Serghei, E. Drockenmuller, Chem. Mater, **2014**, 26, 1720-1727.
- [12] Fokin V. V., Finn M. G., Sharpless K. B., Polymeric Materials via click chemistry, PCT WO 2006/012569 02.02.2006, United States.
(<http://www.google.com/patents/WO2006012569A1cl=en>)
- [13] N. V. tsarevsky, B. S. Sumerlin, K. Matyjaszewski, Macromolecules, **2005**, 38, 3558-3561.
- [14] M. V. Dijk, K. Mustafa, A. C. Dechesne, C. F. V. Nostrum, W. E. Hennink, D. T. S. Rijkers, R. M. J. Liskamp, Biomacromolecules, **2007**, 8, 327-330.
- [15] M. V. Dijk, M. L. Nollet, P. Weijers, A. C. Dechesne, C. F. V. Nostrum, W. E. Hennink, D. T. S. Rijkers, R. M. J. Liskamp, Biomacromolecules, **2008**, 9, 2834-2843
- [16] S. Kobayashi, K. Itomi, K. Morino, H. Iida, E. Yashima, Chem. Commun, **2008**, 3019-3021.
- [17] K. N. Lau, H. F. Chow, M. C. Chan, K. W. Wong, Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, 47, 6913-6916.
- [18] S. Binauld, D. Damiron, T. Hamaide, J-P. Pascault, E. Fleury, E. Drockenmuller, Chem. Commun., **2008**, 4138-4140.

- [19] S. Binauld, E. Fleury, E. Drockenmuller, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2010**, 48, 2470-2476.
- [20] C. Besset, S. Binauld, M. Ibert, P. Fuertes, J-P. Pascault, E. Fleury, E. Drockenmuller, Macromolecules, **2010**, 43, 17-19.
- [21] H. Durmaz, A. Dag, G. Hizal, U. Tunca, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2011**, 49, 1195-1200.
- [22] J. M. Aizpurura, R. M. Fratila, Z. Monasterio, N. P. Esnaola, E. Andreieff, A. Irastorza, M. S. Aizpurura, New. J. Chem, **2014**, 38, 474-480.
- [23] Y. Jeong, J. S. Ryu, J. Org. Chem, **2010**, 75, 4183-4191.
- [24] Z. Yacob, J. Shah, J. Leistner, J. Liebscher, Synlett, **2008**, 15, 2342-2344.
- [25] S. Inomata, H. Hiroki, T. Terashima, K. Ogata, S. I. Fukuzawa, Tetrahedron, **2011**, 67, 7263-7267.
- [26] M. M. Obadia, B. P. Muraboyina, I. Allaoua, A. Haddane, D. Montarnal, A. Serghei, E. Drockenmuller, Macromol. Rapid. Commun. **2014**, 35, 794-800.
- [27] B. J. Adzima, S. C. Taylor, H. He, D. R. Luebke, K. Matyjaszewski, H. B. Nulwala, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2014**, 52, 417-423.
- [28] B. J. Adzima, S. R. Venna, S. S. Klara, H. He, M. Khoong, D. R. Luebke, M. S. Mauter, K. Matyjaszewski, H. B. Nulwala, J. Mater. Chem. A, **2014**, 2, 7967-7972.
- [29] R. Sood, M. M. Obadia, B. P. Muraboyina, B. Zhang, A. Serghei, J. Bernard, E. Drockenmuller, Polymer. **2014**, doi/10.1016/j.polymer. **2014**.04.017.
- [30] C. Secker, J. W. Robinson, H. Schlaad, European Polymer Journal, **2014**, doi/10.1016/j.eurpolymj.2014.08.028.
- [31] S. Binauld, C. J. Hawker, E. Fleury, E. Drockenmuller, Angew. Chem. Int. Ed. **2009**, 48, 6654-6658.
- [32] A. Serghei, M. Tress, J. R. Sangoro, F. Kremer, Phys. Rev. B. **2009**, 80, 184301-184305.

**PHOTOLITHOGRAPHIE D'UN POLY(1,2,3-TRIAZOLIUM)
PHOTORÉTICULABLE**

CHAPITRE IV : Photolithographie d'un poly(1,2,3-triazolium) photoréticulable

I.	Introduction.....	132
II.	Applications et méthodes de structurations des électrolytes quasi-solides.....	134
III.	Principe de la photolithographie.....	144
IV.	Synthèse et caractérisation d'un poly(1,2,3-triazolium) photoréticulable	145
1.	Synthèse de l'agent photoréticulant	145
2.	Synthèse du poly(1,2,3-triazolium) photoréticulable.....	147
V.	Photolithographie du poly(1,2,3-triazolium) 5.....	153
VI.	Conductivité ionique du poly(1,2,3-triazolium).....	157
VII.	Conclusion	160
VIII.	Références bibliographiques	162

I. Introduction

Le besoin croissant de réduire les dimensions caractéristiques des circuits intégrés en augmentant toutefois la densité d'intégration de ces dispositifs conduit à un essor technologique de la microélectronique organique. Ce développement est basé sur des procédés technologiques permettant la réduction des dimensions des motifs dont la lithographie assistée par UV demeure à l'heure actuelle le meilleur moyen employé pour la miniaturisation des composants électroniques. D'autre part, les recherches intensives sur l'élaboration de nouveaux matériaux organiques (polymères conducteurs) sont aussi à la base de ce progrès que connaît le domaine de la microélectronique. Ces polymères conducteurs peuvent être classés en différentes catégories : polymères conjugués, polymères associés à des liquides ioniques pour obtenir des gels ioniques et des poly(liquides ioniques). Ces polymères présentent la possibilité d'être déposés en couches minces par des procédés de fabrication de la microélectronique, dans des conditions de bas coût, afin de réaliser des transistors, des diodes, des cellules solaires et des systèmes électrochromes. Récemment, le choix de synthèse de tels matériaux s'est orienté sélectivement vers les polyélectrolytes solides qui ont montré de hautes performances comparées aux électrolytes liquides tout en ayant l'avantage d'être facilement mis en forme pour les incorporer dans un nouveau dispositif où ils pourraient être fabriqués directement sur une puce électronique.

Dans ce chapitre nous présentons une nouvelle approche de synthèse d'un polyélectrolyte solide à base d'un poly(1,2,3-triazolium) photoréticulable. Ce dernier sera utilisé en tant que résine dans un procédé photolithographique pour la structuration d'une surface à l'échelle du micron.

Nous exposerons en premier lieu les travaux rapportant la synthèse d'électrolytes quasi-solides destinés à différentes applications dans le domaine de la microélectronique, ensuite nous présenterons le principe général de la photolithographie.

Dans la deuxième partie, nous détaillerons la synthèse d'un poly(1,2,3-triazolium) photoréticulable à partir d'un poly(1,2,3-triazole) linéaire préparé préalablement par polyaddition CuAAC. Le schéma 1 représente le principe général de la stratégie adoptée en

$$\begin{array}{c}
 \left[\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_n^* \\
 \downarrow \begin{array}{l} \text{1) a) b) Quaternisations} \\ \text{2) Echange anionique} \end{array} \\
 \left[\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_m^+ \text{TFSI}^- \parallel \left[\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_{n-m}^+ \text{TFSI}^-
 \end{array}$$

Cette stratégie est basée principalement, sur une quaternisation séquentielle du précurseur poly(1,2,3-triazole). Elle consiste en une première alkylation par un nouveau agent à la fois quaternisant et photoréticulant à fonction azoture. La quaternisation présente ici l'étape clé de l'élaboration du poly(liquide ionique) fonctionnalisé. Quant à la deuxième étape, elle concerne l'alkylation des groupements 1,2,3-triazoles résiduels permettant d'augmenter la quantité de transporteurs de charges au sein du polymère. Les deux contre ions halogénures seront substitués, en dernière étape, par le bis-(trifluorométhylsulfonylimide) lors d'une étape de métathèse anionique.

Enfin, l'étude de la conductivité ionique de ce nouveau matériau dans son état photoréticulé fera l'objet du dernier volet de ce travail.

II. Applications et méthodes de structurations des électrolytes quasi-solides

Les électrolytes quasi-solides appelés aussi des gels ioniques sont des électrolytes qui sont obtenus généralement par la combinaison d'une matrice de polymère rigide (de bonnes propriétés mécaniques) et d'un liquide ionique. Grâce à la présence des charges ioniques mobiles et la facilité de leur mise en forme, ces électrolytes ont été efficacement introduits dans divers dispositifs électroniques (transistors, super-condensateurs ou encore systèmes électrochromes).^[1-8] Dans ce qui suit, nous décrirons brièvement quelques travaux rapportant la préparation de tels électrolytes solides ou quasi-solides ainsi que les méthodes de leur structuration leur permettant d'être intégrés dans différents dispositifs électroniques.

En 2007, Frisbie et al. ont rapporté un procédé de fabrication d'un transistor en se basant sur la préparation préliminaire d'un gel ionique transparent.^[1] Ce dernier a été obtenu à partir d'un mélange d'un copolymère triblocs (PS-*b*-PEO-*b*-PS) avec un liquide ionique [BMIM][PF₆] (hexafluorophosphate du 1-butyl-3-méthylimidazolium) dans le CH₂Cl₂ et soumis à une agitation pendant 12 h. Après l'évaporation du solvant, un gel transparent a été obtenu. La méthode de construction du transistor employée par ces auteurs, repose sur la superposition de différentes couches sur un substrat de silicium selon l'ordre suivant : une couche d'un semi-conducteur, le poly-3-hexylthiophene (P3HT) préparé directement par spin coating sur le substrat, une couche du gel électrolyte synthétisé et enfin une grille isolante en polyester. Cet ensemble est maintenu pressé par un support (Figure 1).

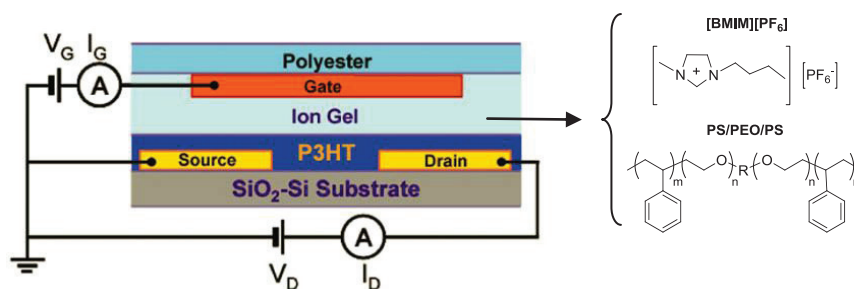


Figure 1 : Illustration schématique des différentes couches constituant le transistor mis au point par Frisbie et al.^[1]

Les auteurs ont mentionné que cette méthode s'avère assez simple et efficace pour obtenir un transistor d'une capacité élevée ($40 \mu F/cm^2$ à 10 Hz et $2 \mu F/cm^2$ à 1KHz) avec un temps de réponse assez rapide de l'ordre de millisecondes.

Plus récemment, la même équipe a développé un électrolyte quasi-solide constitué par le copolymère (PS-*b*-PEO-*b*-PS) et le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ([EMIM][TFSI]) rentrant dans la construction d'un deuxième transistor flexible fonctionnant à faible tension (< 5 V).^[2] Dans ce cas, la technique d'impression par transfert a été exploitée pour la structuration du circuit du transistor. Cette technique consiste en un transfert des motifs d'un moule sur un substrat récepteur (Figure 2).

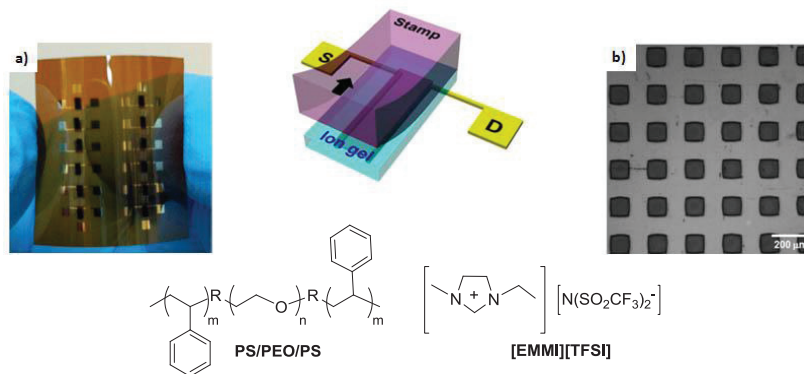


Figure 2 : Images réelle (a) et microscopique (b) du circuit d'un transistor flexible obtenu par la technique d'impression par transfert.^[2]

Pour ce faire, les auteurs ont procédé dans un premier temps à l'élaboration d'un moule par photolithographie à l'aide d'une résine non conductrice à travers des masques à motifs géométriques différents. Un élastomère du type PDMS est par la suite déposé par spin coating sur cette résine patternée pour former une nouvelle couche de PDMS portant les mêmes motifs. Un mélange de (PS-*b*-PEO-*b*-PS)+[EMIM][TFSI] est ensuite déposé sur cette couche en PDMS afin d'obtenir une troisième couche à motifs gel ionique. Le transfert de ces structures ioniques est effectué par adhésion interfaciale entre leur moule et un substrat récepteur flexible en polyimide. Afin de bien fixer la gravure de ces motifs, l'ensemble est soumis à un recuit à 100 °C pendant 10 s. En dernier lieu, le PDMS est délicatement détaché du film de gel ionique gravé sur le substrat. L'image obtenue par microscopie optique (Figure 2b) laisse apparaître les motifs carrés à base de gel ionique transféré du moule à la surface du substrat. Ceci témoigne de l'efficacité d'une telle méthode pour la mise au point de transistors.

Une autre méthode de fabrication d'un transistor à base d'un électrolyte quasi-solide à capacité élevée a été décrite par Jeong et al.^[3] Les différentes étapes d'élaboration de ce transistor sont illustrées dans la Figure 3.

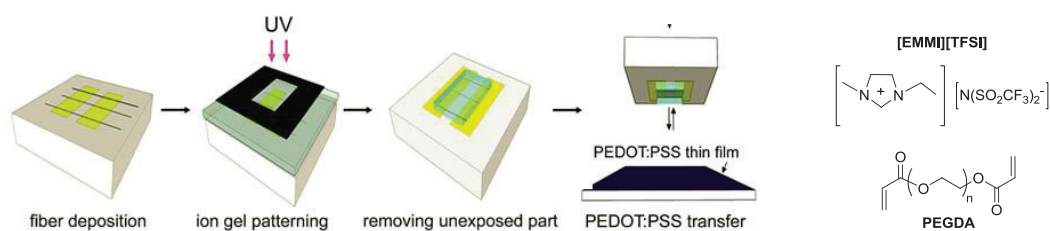


Figure 3 : Le procédé de fabrication d'un tel transistor selon Jeong et al. ^[3]

Des nanofibres de P3HT (poly-3-hexylthiophene) de diamètres de 400 nm sont déposées par électrofilature sur un substrat flexible en méthacrylate de PET. Ensuite, une solution composée de poly(éthylène glycol)diacrylate, d'un liquide ionique à base d'imidazolium [EMIM][TFSI] et d'un photo-amorceur le 2-hdroxy-2-méthylpropiophénone (HOMP) est déposée sur cette surface. Sous irradiations UV et à travers un masque rectangulaire (Figure 3 - étape 2), la photo-polymérisation se produit sur cette surface structurée en nano-fibres. Le gel ionique est obtenu sous forme de patterns solides fixés au substrat par des liaisons covalentes établies lors de la photo-polymérisation entre le gel formé et les groupements méthacrylates présents sur la surface du substrat employé. La structure du circuit du transistor apparait après l'élimination, par dissolution dans le chloroforme, de la partie non exposée du substrat (Figure 3 - étape 3).

La surface patternée ainsi obtenue est appliquée sur un film constitué d'un mélange de poly(3,4-ethylenedioxythiophene)et de sulfonate de polystyrène (PEDOT:PSS). Un recuit à 50 °C pendant 5 min conduit enfin à l'obtention d'un transistor transparent et flexible (Figure 4).

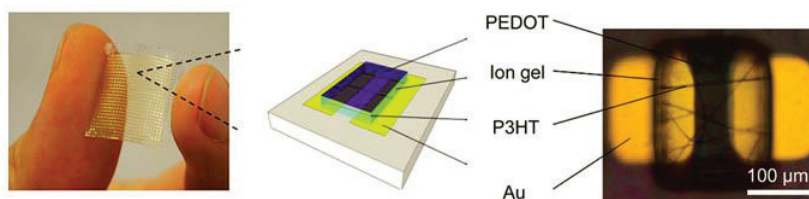


Figure 4: Image réelle et un agrandissement obtenu par microscope optique d'un transistor transparent et flexible à base d'un électrolyte solide. ^[3]

Les électrolytes quasi-solides ont été, aussi, exploités pour l'élaboration de systèmes de stockage de l'énergie comme le micro-super-condensateur développé récemment, par l'équipe de Ha. ^[7] La structuration du circuit intégré d'un tel dispositif est

basée sur une superposition de différentes couches portant les mêmes motifs obtenus par photolithographie (Figure 5).

Ces couches initialement superposées sur un substrat en silicium sont transférées sur un deuxième substrat flexible en PDMS. Le gel ionique constitué par un copolymère tribloc (PS-*b*-PMMA-*b*-PS) et un liquide ionique type [EMIM][NTf₂], est déposé sur les zones concernées à l'aide d'une seringue. La dernière étape permettant d'obtenir ce micro-super-condensateur consiste en une encapsulation de l'ensemble à l'aide d'une deuxième couche de PDMS puis l'ensemble est durci par chauffage à 70 °C pendant 1 h.

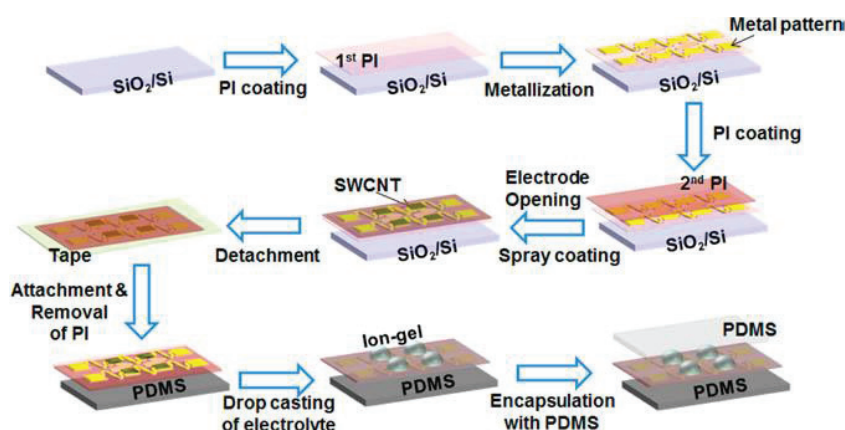


Figure 5 : Les différentes étapes d'élaboration d'un micro super-condensateur.^[7]

Ce système microélectronique a montré de bonnes propriétés de flexibilité et de stabilité mécanique allant jusqu'à 30% d'étirement (Figure 6). Ces propriétés démontrent un potentiel important de ce micro-super-condensateur utilisable en tant qu'outil performant de stockage d'énergie dans le domaine de l'électronique flexible (papier électronique, écrans, téléviseurs.....)

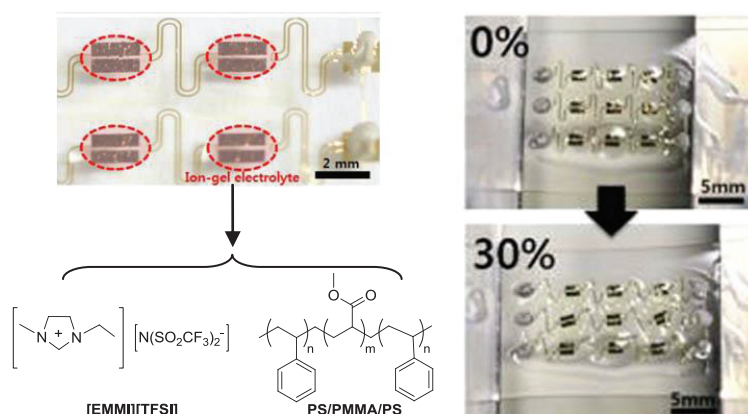


Figure 6 : Image 2D d'un super-condensateur (à gauche) et son image réelle avant et après étirement (à droite).^[7]

Par ailleurs, d'autres systèmes électroniques dits électrochromes s'avèrent être les plus efficaces en terme d'économie d'énergie. Ces systèmes passent réversiblement de l'état incolore à l'état coloré par application d'une tension électrique. Les polyélectrolytes quasi-solides utilisés couramment dans les systèmes électrochromes, ont montré de bonnes performances pour le bon fonctionnement de ces systèmes en dépit de leur faible conductivité à température ambiante.

Dans ce contexte, l'équipe de Frisbie s'est intéressée aussi à l'élaboration d'un système chimique électroluminescent (ECL).^[8] Un écran pliable à base d'un gel ionique ayant la composition chimique suivante : $[(PS-b-PMMA-b-PS)+[EMIM][TFSI]+Ru(bpy)_3Cl_2$ (groupement luminophore)] a été obtenu. Le principe de fabrication de cet écran repose sur trois étapes : 1) préparation par photolithographie d'une surface photosensible structurée qui servira après comme masque, 2) dépôt d'une solution du gel ECL sur cette surface structurée sur laquelle le mélange va s'étaler en occupant les zones libres et prendre alors la forme des motifs du masque, 3) dépôt d'une électrode teinté en argent (Figure 7).

La surface patternée est préparée par spin coating d'une résine non conductrice sur un substrat en PET, sur laquelle est déposé un masque de caractères numériques à petits carreaux (dimension des carreaux $\sim 800 \times 800 \mu m$). L'irradiation UV de cet ensemble a lieu pendant 12s suivie d'un recuit complémentaire à $95^\circ C$ pendant 3 min. Le développement du film exposé est suivi d'un chauffage pendant 15 min à $150^\circ C$ permettant l'obtention des motifs carreaux ayant une épaisseur égale à $10 \mu m$.

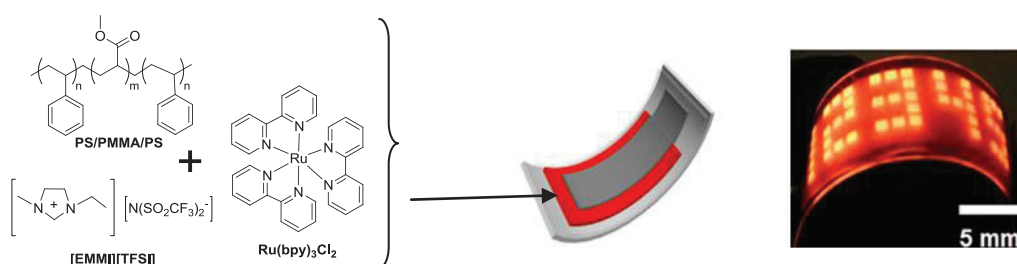


Figure 7 : Structure d'un gel électroluminescent : matériau de base constituant l'écran pliable.^[8]

L'application ultérieure d'une faible tension électrique induit l'émission de la lumière dans les zones numériques à base du gel ECL conducteur. Cet écran luminescent a montré des performances élevées telles qu'un fonctionnement à faible tension (2,6V), une réponse

rapide (millisecondes), une longueur d'onde d'émission assez élevée 610 nm et une bonne tenue lors du pliage.

Du point de vue préparation, les polyélectrolytes solides ou quasi-solides peuvent être synthétisés via une fonctionnalisation de leurs chaînes polymères. Ceci leur permet d'acquérir de nouvelles propriétés intéressantes pour diverses applications. De plus, la réticulation de ces polyélectrolytes semble être une solution fiable afin de s'affranchir des inconvénients liés aux polyélectrolytes liquides (fuites et faible durée de vie). Cette réticulation peut être réalisée par voie thermique ^[9,10] ou par voie photochimique (irradiations UV).^[11-13] Dans ce qui suit nous présenterons quelques travaux récents d'élaboration de tels polyélectrolytes photoréticulables.

Long et al.^[11] ont décrit la synthèse d'un poly(ionène) à deux extrémités styrènes photoréticulables pour des applications en tant que membrane pour la séparation des gaz (Schéma 2). L'obtention de cette structure a lieu via une quaternisation dans le méthanol à 60 °C d'un poly(ammonium) présentant des amines tertiaires en bouts de chaînes par le chlorométhyl styrène. Le BHT (2,6-bis(1,1-diméthyléthyl)-4-méthylphénol)) est utilisé comme capteur de radicaux pour empêcher une éventuelle réticulation des extrémités vinyliques. Une évaporation du solvant permet d'obtenir directement le PIL fonctionnalisé **3**.

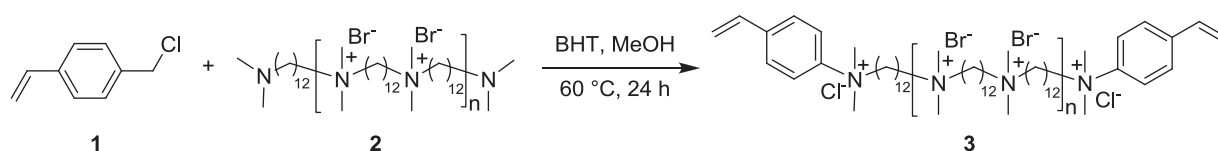


Schéma 2 : Synthèse d'un poly(ammonium) fonctionnalisé par deux extrémités styréniques. ^[11]

La réticulation d'un film préparé par spin coating sur un substrat en quartz d'une solution de PIL **3** dans le méthanol et contenant le 2,2-diméthyl-2-phényl acétophénone (DMPA) comme photo-amorceur est réalisée sous irradiations UV. La variation de la concentration du photo-amorceur conduite par spectrophotométrie UV-visible permet un suivi du déroulement de la photo-réticulation.

L'équipe de Noble et al.^[12] a synthétisé, très récemment (2014), des gels à base de poly(imidazolium)s photoréticulables employés dans la préparation des membranes pour la séparation des gaz CO₂/N₂. La synthèse de tels PILs **7,8** consiste en une substitution

nucléophile d'un polychlorométhylstyrène **4** par le *N*-vinylimidazole et le *N*-méthylimidazole suivie d'une métathèse anionique des chlorures des poly(imidazolium) **5,6** par le LiTFSI (Schéma 3).

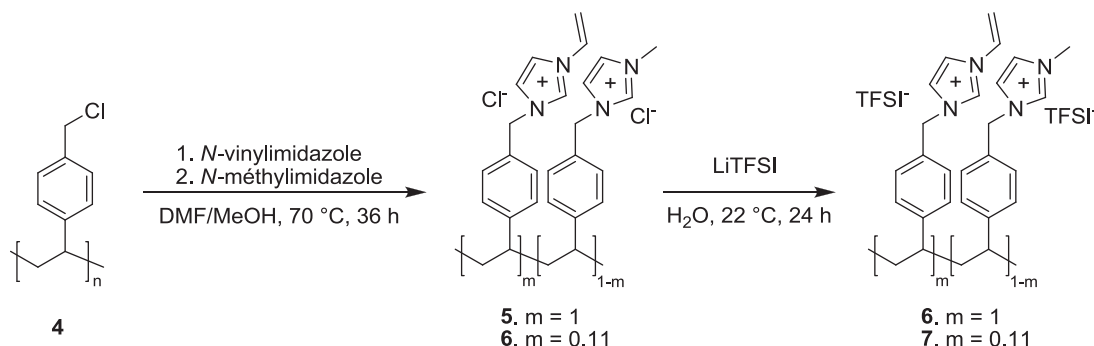


Schéma 3 : Synthèse d'un poly(imidazolium) à groupements *N*-vinylimidazolium pendants. ^[12]

Suivant ce qui a été rapporté, la préparation d'un gel réticulé à base de polyelectrolytes **6,7** peut être réalisée par deux méthodes. La première méthode consiste en une irradiation directe d'un mélange composé de 79,5% des PILs **6** ou **7**, 19,5 % d'un liquide ionique type [EMIM][TFSI] et 1% d'un photoamorceur. Un gel réticulé est obtenu au bout d'une heure d'irradiation. Le taux de réticulation déterminé à partir du taux de conversion des doubles liaisons vinyliques par IR varie de 30 à 40 % pour les deux gels.

Quant à la deuxième méthode, elle consiste en une préparation préalable de films issus des PILs **6** ou **7** puis leur exposition à une irradiation pendant 5 min. Les résultats rapportés par les auteurs montrent que le taux de photo-réticulation du PIL **6** (9,8 %) est inférieur à celui du PIL **7** (31 %). Ceci semble en contradiction avec la nature du PIL **6** qui ne contient que des imidazoliums à groupements vinyliques. Cependant les auteurs attribuent cela à une neutralisation des radicaux au cours du processus ce qui limiterait sa réticulation.

La formation du gel est ensuite menée par immersion de chacun de ces films réticulés dans un excès d'électrolyte [EMIM][TFSI] pendant 72h. Les taux de gonflement des gels résultants sont de l'ordre de 88% et 54 % respectivement pour les PILs **7** et **6** réticulés (Figure 8).

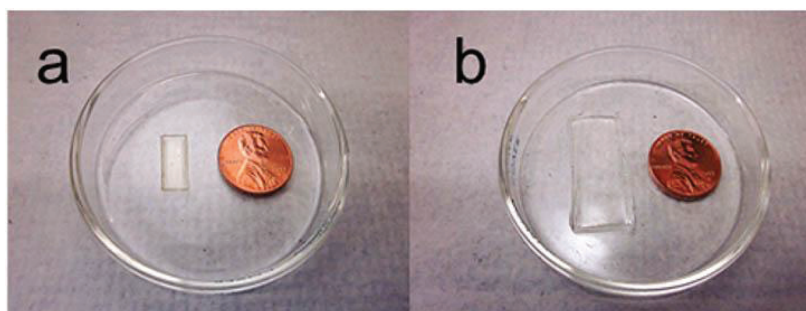


Figure 8 : Images des films du poly(imidazolium) 7 : a) film réticulé , b) gel réticulé. ^[12]

Les cellules solaires photosensibles présentent également une autre solution pour le stockage et la conversion de l'énergie solaire. Toutefois Les cellules à base d'électrolytes liquides montrent souvent une faible stabilité due, essentiellement, à des problèmes de fuite et d'évaporation du liquide ionique lors du fonctionnement de ces cellules. Le recours à l'utilisation d'électrolytes solides a suscité l'attention des chercheurs et semble être une solution de choix du moment qu'ils peuvent conférer à ce genre de dispositifs de bonnes propriétés mécaniques et des performances plus élevées.

Kim et al. ont développé dans leur travail publié en 2010 une cellule solaire photosensible à base d'un électrolyte solide réticulé sous irradiations UV. ^[13]

La démarche adoptée pour la préparation de cet électrolyte comprend les étapes suivantes:

- l'attaque d'un PEG diglycidique de faible masse ($M_n = 526$ Da, commercial) par l'azoture de sodium conduisant après l'ouverture de ses cycles oxiranes à son homologue α,ω -diazidé (Schéma 4).

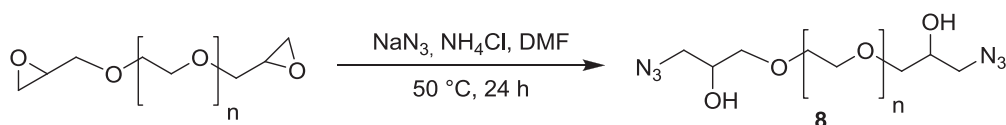


Schéma 4 : Synthèse d'un PEG linéaires en azotures selon Kim et al. ^[13]

- Une solution de méthanol contenant un mélange composé de ce polymère, d'iodure du 1-méthyl-3-propylimidazolium et d'iode est déposée sur un substrat teflon-verre et séché sous courant d'azote.
- Après séchage sous vide pendant deux jours, le film obtenu est soumis à des irradiations UV pendant 10 min. La disparition totale de la bande IR caractéristique de l'azoture vers 2100 cm^{-1} , témoigne d'une réticulation complète au bout de 10 min. De plus l'analyse faite à

l'aide d'un rhéomètre montre que la viscosité du polyélectrolyte réticulé a largement augmenté (10^6 à 10^7 Pa.s) par rapport à son état initial non réticulé (60 Pa.s) ce qui prouve aussi que la réticulation a bien eu lieu.

L'électrolyte solide ainsi obtenu est par la suite encapsulé entre une photo- anode porteuse d'une couche photo-sensible de dioxyde de titane TiO_2 et une cathode. La Figure 9 montre deux images MEB indiquant l'allure de la couche nanoporeuse en TiO_2 en contact avec l'électrolyte **8** synthétisé avant et après réticulation. Cette figure montre que les nanoparticules de TiO_2 sont étroitement disposées ce qui est dû à un contact très étroit de l'interface de cette couche avec l'électrolyte lors du dépôt des couches. Ce phénomène est d'autant plus marqué avec l'électrolyte réticulé (Figure 9b).

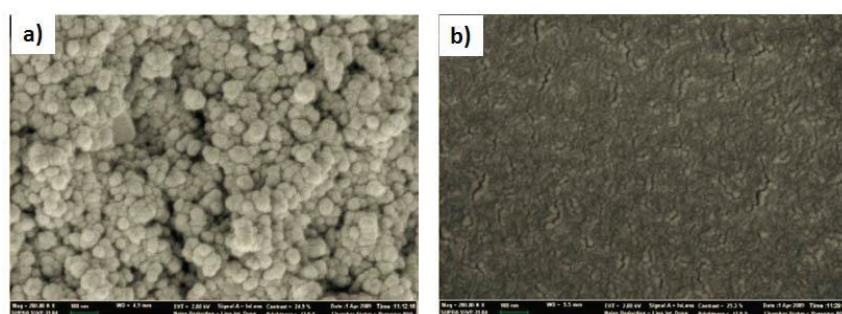


Figure 9 : Images MEB d'une coupe de l'électrode en TiO_2 en contact avec l'électrolyte **8 a) avant réticulation, b) après réticulation.**^[13]

Ce phénomène serait attribué à la mobilité des chaînes polymères avant la réticulation rendant ainsi le milieu fluide ce qui provoquerait une diminution du contact de cet électrolyte avec la couche poreuse. En revanche, après réticulation le réseau figé qui se forme améliore ce contact avec la couche de TiO_2 et augmente la conductivité ionique pouvant atteindre des valeurs voisines de $6 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25 °C. Ceci est à l'origine d'une haute stabilité de la cellule solaire et donc d'une durée de vie plus élevée.

De plus, il a été montré que ce type d'électrolyte photo-réticulé présente une efficacité de conversion d'énergie de 1,6% plus importante que dans le cas d'un électrolyte à base de lithium (0.8%).

Jusque là, nous avons montré que les électrolytes solides ou quasi-solides sont performants lors de leurs utilisations dans différents systèmes électroniques. Ils peuvent être appliqués

sous forme de gels ioniques par plusieurs méthodes (spin coating, impression par transfert...) facilitant ainsi leur mise en forme sur des substrats flexibles ou solides.

La photolithographie qui est une technique permettant le transfert, par irradiations UV, des motifs d'un masque sur une surface photosensible a été, elle aussi, utilisée dans ces exemples et décrite comme un outil de structuration de circuits intégrés.

Il est également important de signaler que les substrats utilisés dans ces travaux sont à base de résines non conductrices (types SU Micro Chem Cop). Les différents patterns obtenus sont reproduits sur d'autres couches constituant le dispositif électronique. Cependant, la résolution de ces motifs n'est souvent pas assez contrôlée. En effet, il a été rapporté que ces motifs peuvent avoir des dimensions de l'ordre de $(100 \times 100)\mu\text{m}$ et de $(190 \times 240)\mu\text{m}$ pour les transistors développés respectivement par Jeong^[2] et Frisbie^[3] et de $(800 \times 800)\mu\text{m}$ pour les systèmes chimiques électro-luminescents.^[8]

Par ailleurs, nous avons vu que la fonctionnalisation des polyélectrolytes solides est possible.^[9-12] Elle peut engendrer de nouvelles propriétés intéressantes. La photoréticulation de ces derniers, par l'intermédiaire de fonctions spécifiques, permet d'augmenter considérablement leurs stabilités mécaniques ainsi que leur durée de vie.^[10-12]

Dans cette optique, nous avons envisagé une nouvelle approche de synthèse d'un polyélectrolyte solide à la fois photoréticulable et pouvant être directement appliqué par photolithographie. Ce procédé lui permettrait d'être exploité aisément dans différents systèmes microélectroniques.

III. Principe de la photolithographie

La photolithographie est un processus de transfert de formes géométriques d'un masque sur une fine couche de matériaux photosensibles. Elle permet de définir sur un substrat des zones destinées à subir un traitement spécifique. Le principe de cette étape repose sur la modification de la solubilité d'un matériau photosensible après exposition à un rayonnement lumineux. Les différentes étapes de ce procédé sont résumées sur la Figure 10.

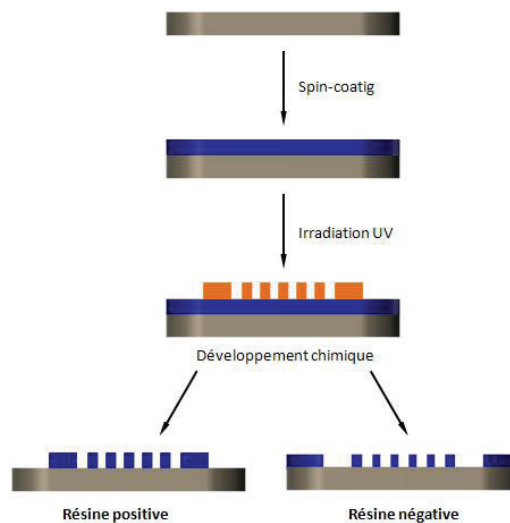


Figure 10 : Principe général du procédé de photolithographie

La première étape consiste à la préparation d'un film mince d'une résine photosensible par spin coating. Une faible quantité de matière à l'état liquide est déposée au centre d'un substrat, généralement une plaquette de silicium. L'ensemble est soumis à une force centrifuge pour obtenir un film mince et homogène dont le contrôle de l'épaisseur est primordial. Le film de résine ainsi formé est alors prêt pour subir l'étape d'exposition.

La plaque est exposée à un rayonnement UV à travers un masque qui porte des motifs susceptibles d'être reproduits sur la surface du film sous forme d'une image latente. Cette exposition modifie localement les propriétés physiques de la partie exposée.

Enfin, selon la tonalité de la résine, si les parties irradiées sont rendues solubles on parle dans ce cas d'une résine à tonalité positive. Inversement pour une résine à tonalité négative les parties irradiées sont rendus insolubles par une réaction de réticulation.

Après une étape de développement, les motifs du masque apparaissent sur la résine formant ainsi une résine patternée créant à son tour un masque sur le substrat.

Même si le développement technologique propose de nouvelles techniques capables de réduire significativement la dimension des motifs imprimés, la photolithographie reste la plus employée en industrie car elle permet des cadences de production élevées.

IV. Synthèse et caractérisation d'un poly(1,2,3-triazolium) photoréticulable

Un des objectifs que nous nous sommes fixés dans ce travail concerne l'élaboration d'un poly(liquide ionique) à structure 1,2,3-triazolium porteur d'un groupement photoréticulant. Une des stratégies envisageables pour l'obtention d'un tel matériau consiste en une fonctionnalisation d'un polytriazole linéaire par un agent quaternisant et photoréticulant à la fois.

En se référant à la littérature, nous avons noté que les groupements azotures sont doués de propriétés photoréticulantes.^[13-15] L'irradiation UV de l'azoture provoque la décomposition de cette fonction en radicaux nitrènes responsables de la réticulation totale du polymère sans avoir recours à un photo-amorceur. Dans le cas du polyélectrolyte développé par Kim et al.^[13] pour la fabrication d'une cellule photosensible, il a été montré que la réticulation induite par les fonctions azotures a permis d'augmenter significativement sa rigidité et ses propriétés mécaniques et par conséquent conférer à ce type de cellule une durée de vie plus longue.

À partir de ces données, nous nous sommes proposés dans une première étape de mettre au point un agent photosensible à fonction azoture pouvant quaterniser le triazole de l'unité monomère d'un poly(1,2,3-triazole).

1. Synthèse de l'agent photoréticulant

Le substrat que nous avons envisagé de synthétiser est l' α -azido- α' -bromo-*p*-xylène. Il s'agit d'un composé hétérofonctionnel porteur à la fois d'un brome, un halogénure facilement substituable dans la réaction de quaternisation et une fonction azoture photoréticulante pouvant conduire au matériau ciblé sous irradiations UV.

Comme mentionné précédemment, l'azoture peut se décomposer sous irradiations donnant naissance à des nitrènes. Ces radicaux très réactifs sont à la base de l'apparition de différentes réactions secondaires. Ils peuvent se combiner ou réagir aléatoirement sur les

dérivés aromatiques par une réaction de cycloaddition selon le mécanisme représenté dans le Schéma 5.^[14]

La synthèse adoptée pour la préparation de l' α -azido- α' -bromo-*p*-xylène (Schéma 6) est similaire à celle de l'obtention des bis-azotures benzyliques exposée au deuxième chapitre.

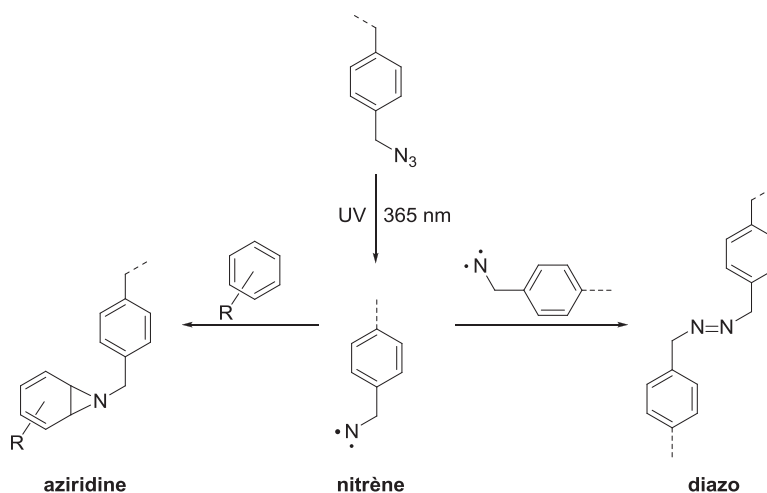


Schéma 5: Mécanisme de réactivité des radicaux nitrènes suite à la décomposition des azotures.

La mise en jeu d'un mélange équimolaire de α,α' -dibromo-*p*-xylène et d'azoture de sodium dans le DMF pendant 72 h à 60 °C a conduit à la formation de deux produits : le mono azoture (α -azido- α' -bromo-*p*-xylène **1**) et le bis-azoture (α,α' -diazido-*p*-xylène) accompagnés du substrat de départ dibromé résiduel. Après purification du mélange brut par passage sur colonne chromatographique de gel de silice, nous avons pu isoler le produit ciblé avec un rendement de 20%.

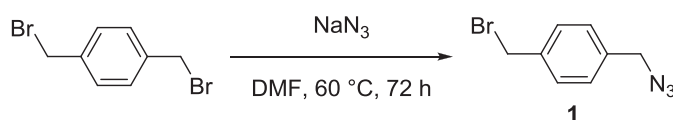


Schéma 6 : Synthèse de l' α -azido- α' -bromo-*p*-xylène.

La caractérisation de l'agent photoréticulant **1** a été effectuée par spectroscopie de RMN ^1H et du ^{13}C (Figure 11). Le spectre RMN ^1H laisse apparaître quatre signaux caractéristiques. Deux singulets situés à 4,5 et 4,3 ppm correspondant respectivement aux méthylènes **H_a** et **H_{a'}** adjacents au bromure et l'azoture et deux doublets centrés à 7,4 et 7,3 ppm attribuables aux protons **H_b** et **H_c** aromatiques.

Dans le spectre de RMN¹³C, nous pouvons noter la présence des signaux relatifs aux carbones des méthylènes adjacents au bromure et l'azoture situés respectivement à 32,8 et 54,3 ppm ainsi qu'à ceux attribuables aux 4 carbones du cycle aromatique.

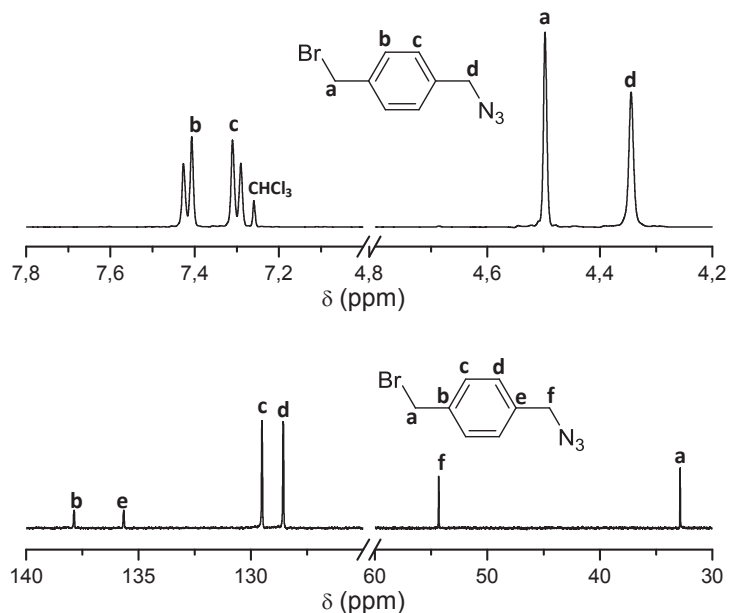


Figure 11 : Spectres RMN ¹H et ¹³C de l'agent photoréticulant 1.

Le composé **1** a été également caractérisé par HRMS. Sa masse exacte est égale à $[M+H]^+$: 225,9894 correspondant à la formule C₈H₉BrN₃.

Ces résultats justifient l'efficacité de la réaction de mono-azidation permettant l'obtention de l'agent photoréticulant envisagé.

2. Synthèse du poly(1,2,3-triazolium) photoréticuable

La synthèse du poly(1,2,3-triazolium) photoréticuable comporte trois étapes. Une première alkylation par l'agent photoréticulant **1** que nous venons de présenter. La deuxième étape concerne l'alkylation des structures 1,2,3-triazoles résiduelles par l'iodométhane permettant ainsi la conductivité ionique du polymère résultant. Les deux contre ions bromures et iodures associés aux ammoniums seront substitués, en dernière étape, par l'ion bis-(trifluorométhylsulfonylimide) (TFSI⁻) (Schéma 7).

La première alkylation s'effectue par l'emploi de 0,2 éq. de l'agent photoréticulant **1** par rapport aux structures triazoles du poly(1,2,3-triazole) **2**. En opérant à 60°C dans le DMF, le contrôle de la réaction est réalisé par RMN ¹H. Au bout de 72 h, on récupère un copolymère

3 présentant 15% d'unités 1,2,3-triazoliums et 85% unités 1,2,3-triazoles résiduelles. Dans le spectre de RMN ^1H du copolymère **3** (à l'état brut) représenté dans la Figure 12, nous pouvons noter l'apparition d'un signal **Ha**₁ situé vers 8,82 ppm correspondant à la formation du cycle 1,2,3-triazolium.

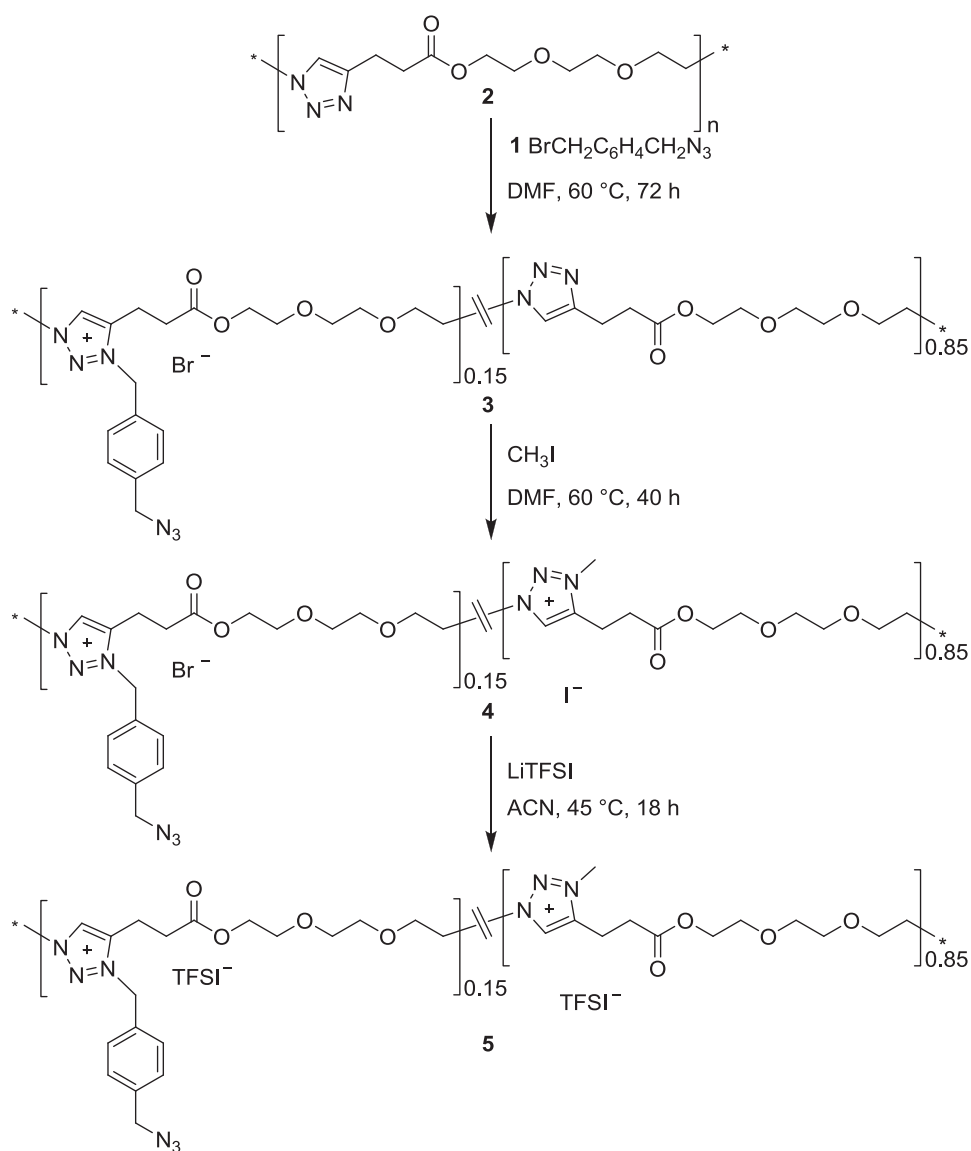


Schéma 7 : Synthèse du poly(1,2,3-triazolium) photoréticulable 5.

Le pourcentage des triazoliums présents dans le copolymère **3** est calculé par le rapport de la valeur d'intégration de ce signal sur la somme des valeurs d'intégration de tous les protons appartenant aux triazoles résiduels **Ha** situé vers 7,80 ppm et aux triazoliums.

Le même spectre laisse apparaître de nouveaux signaux centrés à 4,80; 5,94 et 7,41ppm attribuables respectivement aux protons méthyléniques **H_m** et **H_j** et aux protons aromatiques

H_k. Tous ces protons appartiennent à l'agent photoréticulant introduit au cours de l'alkylation.

Une deuxième quaternisation est réalisée à l'aide de 10 éq. d'iodure de méthyle par rapport aux triazoles résiduels du copolymère **3**, purifié par une double précipitation dans l'éther.

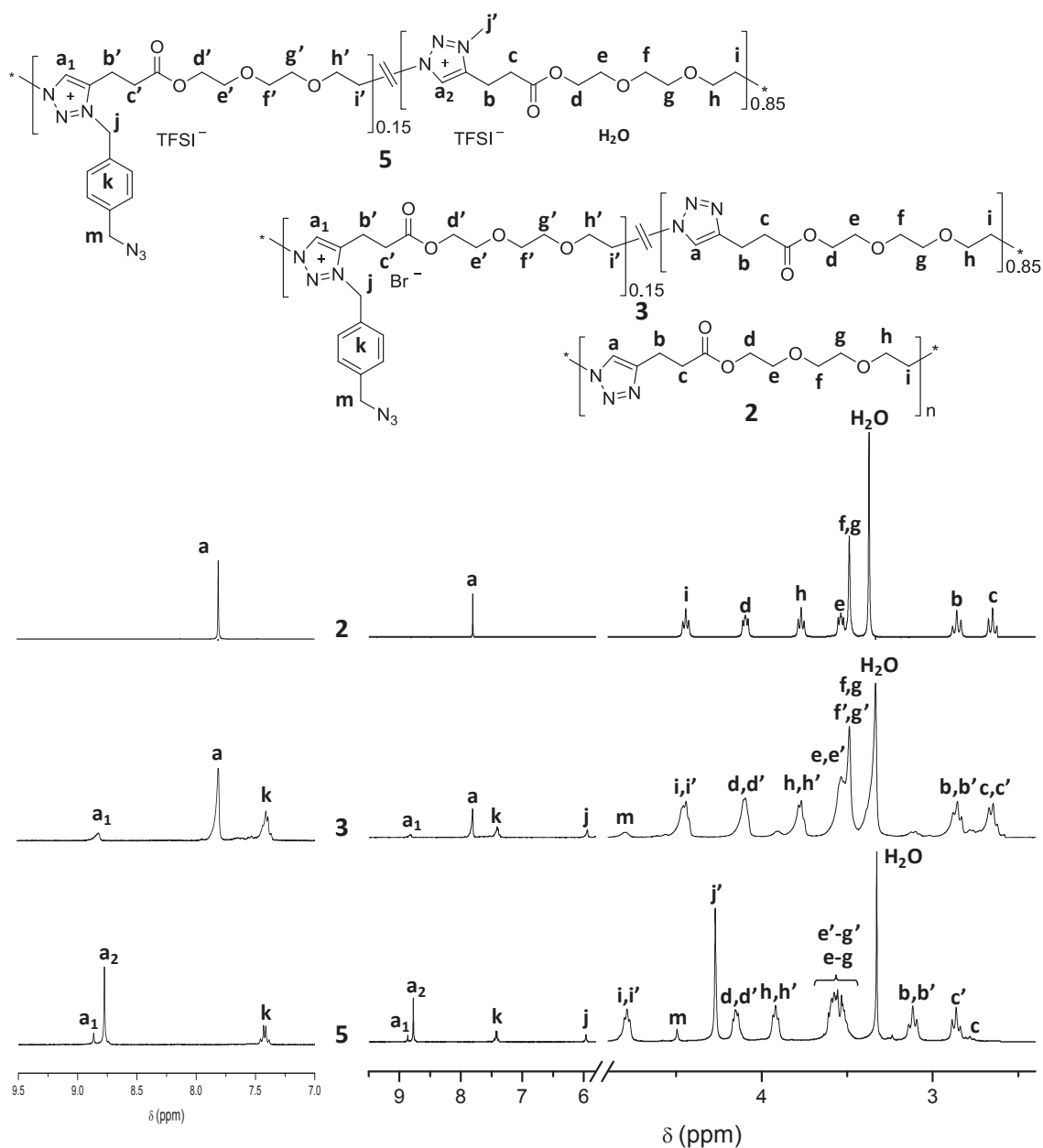


Figure 12 : Superposition des spectres RMN ¹H du poly(1,2,3-triazole) 2 et des poly(1,2,3-triazolium) 3 et 5.

Après 40 h de réaction à 60°C, nous obtenons le poly(1,2,3-triazolium) **4** purifié par une double précipitation dans l'acétone. Le produit isolé ayant l'aspect d'un solide visqueux de couleur orange est obtenu avec un rendement 69,6%.

Dans les travaux que nous avons recensés, les auteurs font souvent appel à l'anion TFSI⁻ à cause de sa stabilité, le volume qu'il occupe et de sa conductivité ionique qui est plus importante à celle des halogénures ainsi qu'à d'autres anions comme BF₄⁻ ou PF₆⁻.^[16]

En ce qui concerne nos travaux, nous avons utilisé le bis(trifluoromethane-sulfonyl)imide de lithium (LiTFSI) afin de remplacer les ions Br⁻ et I⁻ du poly(1,2,3-triazolium) **4** totalement quaternisé par l'anion TFSI⁻. Cette réaction est effectuée dans l'acétonitrile à 45 °C. Au bout de 18h, le poly(1,2,3-triazolium) **5**, ayant l'aspect d'un solide visqueux de couleur orange, est obtenu par une double précipitation dans un mélange (éther : méthanol) avec un rendement de 78,3%.

Le 3^{ème} spectre de la Figure 12, relatif au poly(1,2,3-triazolium) **5**, montre une disparition totale des protons **H_a** correspondants aux triazoles résiduels. De plus le nouveau signal sortant à 8,77 ppm, à côté de celui des protons **Ha₁** à 8,82 ppm déjà observé sur le spectre du polymère **3**, confirme la présence d'un deuxième type de protons **Ha₂** attribuables aux triazoliums portant le groupement méthyle. Ceci est également confirmé par l'apparition d'un signal intense sortant à 4,27 ppm relatif aux protons **H_i** des méthyles fixés en *N*-3 du noyau 1,2,3-triazolium.

Enfin nous pouvons remarquer le déblindage important des protons **Ha₁** et **Ha₂** par rapport à ceux appartenant aux triazoles non alkylés **H_a**.

Etude de solubilité

Pour la préparation des films de polymères, le choix du solvant n'est pas basé uniquement sur le critère de solubilité, mais aussi sur la volatilité de ce solvant qui est un facteur important permettant la répartition homogène du polymère sur le substrat lors du dépôt. Par conséquent, il nous a paru nécessaire de déterminer la solubilité de ce nouveau matériau dans différents solvants. Dans le Tableau 1 nous consignons les résultats obtenus.

Tableau 1: Solubilité du précurseur neutre poly(1,2,3-triazole) 2 et du poly(1,2,3-triazolium) 5

Polymère	H ₂ O	Heptane	MeOH	AcEt	Acetone	Et ₂ O	THF	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CH ₃ CN	PhCH ₃	DMF	DMSO
2	-	-	+	-	-	-	-	++	++	++	-	++	++
5	+	-	++	-	-	-	-	~	~	++	-	++	++

++ soluble à 10 mg/mL. + soluble à 1 mg/mL. ~ partiellement soluble à 1 mg/mL. – totalement insoluble à 1 mg/mL

La première observation que nous pourrons faire à partir de ces résultats c'est que le poly(1,2,3-triazolium) **5** est soluble dans l'eau alors que son précurseur neutre le polytriazole **2** ne l'est pas. Ce résultat est inattendu vu que les PILs présentent généralement un caractère hydrophobe notamment ceux renfermant l'anion TFSI⁻ responsable de l'insolubilité du matériau dans l'eau.

On peut noter aussi que ce copolymère est partiellement soluble dans le chloroforme et le dichlorométhane alors qu'il est bien soluble autant dans les solvants organiques aprotiques (DMF, DMSO et acétonitrile) que dans le méthanol.

Grâce à leur évaporation relativement rapide, le méthanol et l'acétonitrile peuvent être employés comme solvants solubilisant du polymère pour la préparation des films.

Analyses spectroscopiques : UV-Visible et FTIR

Afin de déterminer la longueur d'onde nécessaire à l'irradiation dans le processus de photolithographie qui sera appliqué au poly(1,2,3-triazolium) **5**, nous l'avons caractérisé par spectrophotométrie UV-visible. Une solution de ce polymère dans l'acétonitrile (1 mg/mL) a été soumise à un balayage de 500 nm jusqu'à 200 nm. La Figure 13 représente son spectre d'absorption.

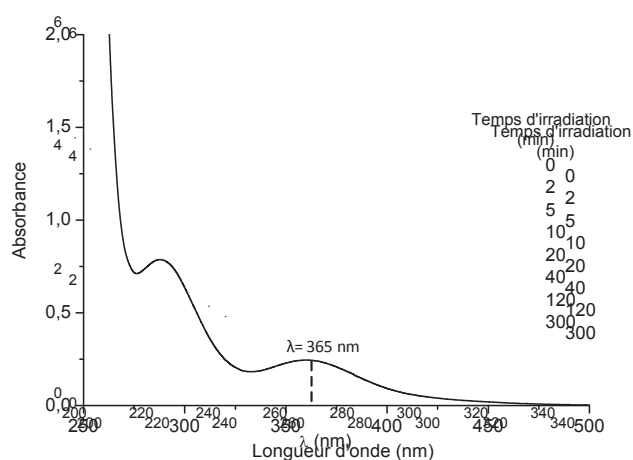


Figure 13 : Spectre UV-Visible du poly(1,2,3-triazolium) 5

Le spectre UV-visible montre la présence de deux bandes d'absorptions correspondantes aux longueurs d'ondes 290 et 365 nm. L'intensité de cette dernière étant la plus faible, elle conviendrait le plus au procédé de la photolithographie. Sous 365 nm, le polymère absorbe peu et de ce fait, une photoréticulation lente mais totale pourra se faire de manière homogène dans toute l'épaisseur du film.

Comme étape préliminaire à la photolithographie, nous avons étudié la photoréticulation du poly(1,2,3-triazolium) **5** par infra-rouge. Avec cette technique, nous pouvons détecter la photoréticulation à partir de la variation des bandes de vibration caractéristiques des fonctions chimiques présentes dans le polymère avant et après irradiation.

Un échantillon de ce matériau, préparé sous forme de pastille de KBr est irradié sous UV à 365 nm pendant 4 h. La Figure 14 montre une superposition des deux spectres du polymère **5** enregistrés avant et après irradiation.

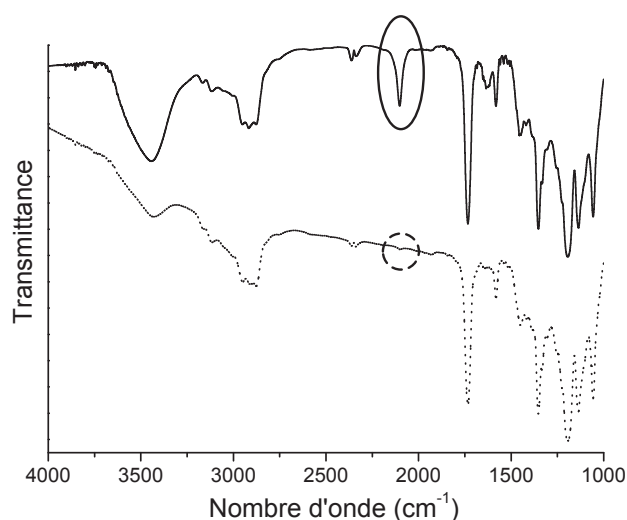


Figure 14 : Spectres FTIR du poly(1,2,3-triazolium) **5**
(—) avant irradiation et (....) après irradiation.

Avant irradiation, le spectre présente une bande d'absorption à 2100 cm^{-1} caractéristique de la fonction azoture. La disparition totale de ce signal au bout de 4 h d'exposition, indique qu'une photoréticulation complète du polymère a bien eu lieu.

Ce résultat semble être conforme avec ceux notés dans la littérature ^[13] montrant que le groupement azoture est photoréticulant et permet une réticulation entière du matériau qui

le renferme. Cette photoréticulation est responsable de la forte résistance aux solvants du matériau réticulé.

Au vu de ces résultats, la photoréticulation paraît très prometteuse pour l'application du procédé photolithographique sur le poly(1,2,3-triazolium) **5** préparé.

V. Photolithographie du poly(1,2,3-triazolium)

Des essais préliminaires de préparation de films ont été réalisées à l'aide du poly(1,2,3-triazolium) **5** en solution afin d'optimiser les conditions opératoires permettant l'obtention de films minces et homogènes. Pour ce faire, nous avons varié différents paramètres tels que la nature du solvant, la concentration, la vitesse et la durée de centrifugation lors du dépôt des solutions de films sur un substrat de silicium par spin coating.

Les meilleurs résultats sont obtenus à partir de solutions d'acétonitrile contenant le polymère **5** à des concentrations de 1 à 2%. Ces solutions, préalablement soumises à des ultrasons pendant 15 min afin de solubiliser entièrement les macromolécules puis filtrées à travers des frittés de diamètre 0,45 μm , sont déposées sur le substrat et soumises à une centrifugation par spin coating avec une vitesse de 1 000 tour/min pendant 30s. Dans ces conditions la répartition de ces solutions sur le substrat est homogène. Un bon étalement du liquide dans toutes les directions de la surface est observé. Simultanément, une évaporation rapide du solvant, régie par une vitesse et une durée de centrifugation bien appropriées a lieu (Figure 15).

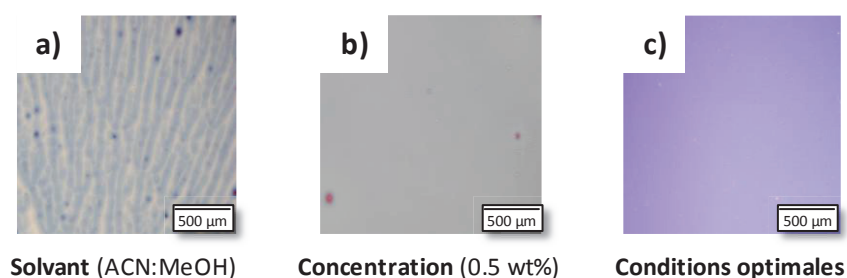


Figure 15 : Optimisation des qualités des films du poly(1,2,3-triazolium) **5.**

Les essais de photolithographie, appliqués à différents films de polymère **5** préparés selon le protocole et les conditions optimales que nous venons de décrire, sont réalisés à l'aide de masques placés sur la surface de ces films. Les masques utilisés dans cette étude sont

composés de grilles circulaires en cuivre de diamètre de 3,05 mm et ayant différentes formes géométriques : lignes parallèles, carrés ou hexagones.

Après 2 h d'irradiation UV (durée optimale), tous ces échantillons sont plongés dans l'acétonitrile. Les parties non irradiées sont solubilisées sélectivement dans ce solvant. En revanche, les zones irradiées ont montré une forte tenue au solvant de révélation. Ceci est dû à la photoréticulation régie par les groupements azotures photosensibles.

Ce traitement a permis d'aboutir à des surfaces patternées à tonalité négative de mêmes motifs que les masques utilisés.

Ces surfaces sont par la suite analysées par microscopie optique. La Figure 16 illustre les quatre films obtenus par photolithographie à travers quatre masques de même taille et de motifs différents.

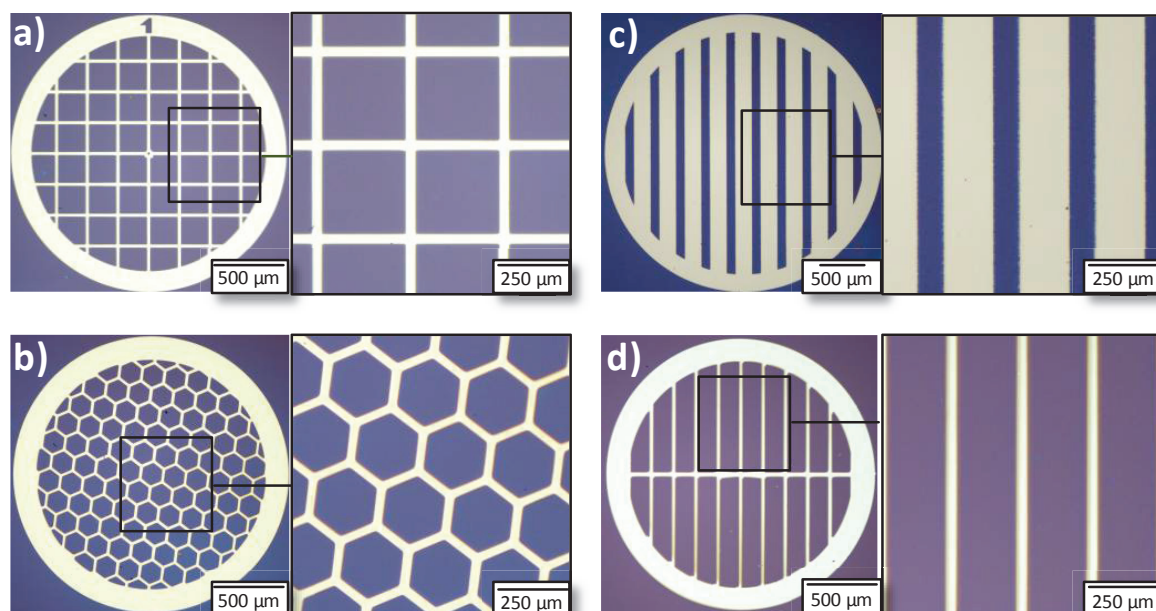


Figure 16 : Agrandissements des images de microscope optique des surfaces patternées obtenues par photolithographie de films issus du poly(1,2,3-triazolium) 5.

L'analyse par microscope optique permet ainsi de confirmer l'efficacité du processus de photolithographie pour l'obtention de surfaces structurées ayant des patterns réticulés. Les zones blanches séparant les différents motifs correspondent à la surface du substrat de silicium.

La profilométrie conduite sur les différents patterns obtenus a permis d'imager le profil de ces surfaces en deux dimensions. Les résultats obtenus lors de cette analyse sont indiqués dans la Figure 17.

Les profils des quatre surfaces structurées, pris à partir du bord extérieur de la grille jusqu'au centre, montrent une alternance régulière entre les patterns et les surfaces libres qui les séparent. Pour les motifs de type hexagone nous recensons des tailles de surfaces patternées de l'ordre de 215 μm séparées de 53 μm , alors que pour les motifs de type carré, les tailles correspondant aux surfaces patternées sont de 285 μm séparées de 55 μm . Pour les structures c et d, les largeurs respectives sont de 92 et 185 μm avec des espacements 184 et 65 μm .

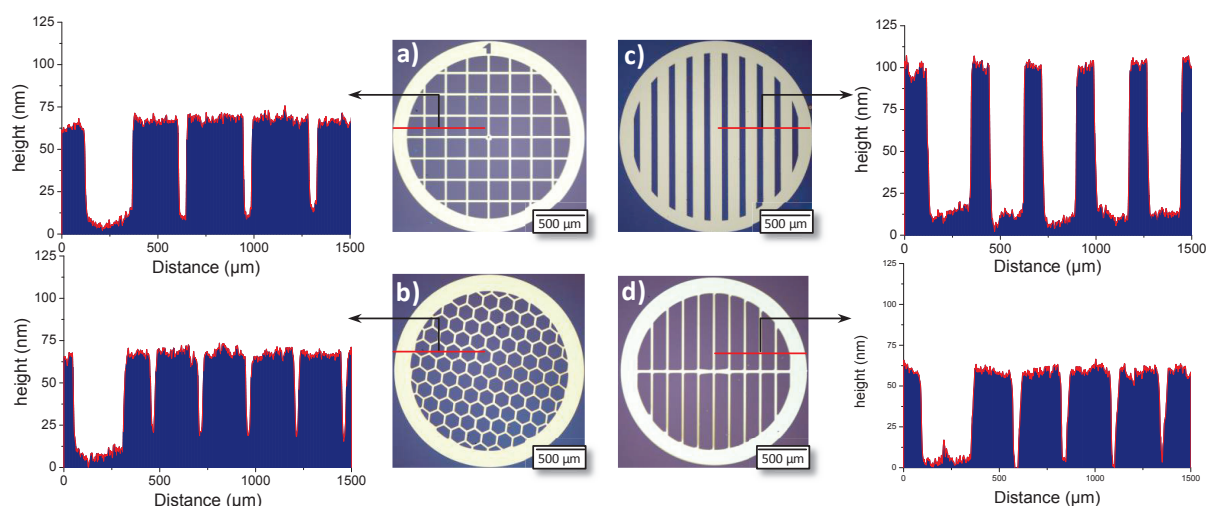


Figure 17 : Profils obtenus des quatre surfaces patternées a-d.

Ces résultats montrent l'efficacité de la photolithographie permettant une excellente reproduction des motifs des masques sur le film du TPIL **5** tout en respectant leurs tailles exactes. De plus, la profilométrie permet d'évaluer l'épaisseur de ces motifs, trouvée comprise entre 60 et 90 nm et dont les surfaces présentent une faible rugosité attribuable à de légères variations locales de l'épaisseur des films.

La microscopie par force atomique (AFM) permettant d'observer avec une très haute résolution des surfaces structurées a été également utilisée pour la caractérisation des surfaces obtenues. Cette technique permet de réaliser des images de surfaces avec des champs de vision de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres. Dans notre cas, des films de poly(1,2,3-triazolium) **5** ont été soumis à un traitement par

photolithographie en utilisant des grilles à motifs géométriques très fins ($\sim 25 \mu\text{m}$) (Figure 18). L'utilisation de masques ayant des motifs de faibles dimensions a permis l'obtention de patterns réticulés attestant d'un bon transfert des formes carreaux et hexagones ($\sim 25 \mu\text{m}$) du masque sur le film. Comme nous pouvons le noter aussi dans la Figure 18, l'AFM montre clairement la topographie de ces surfaces structurées présentant les motifs carreaux et hexagones en 3D séparés par surfaces plates du substrat de silicium et permet de visualiser le profil de ces patterns d'épaisseur égale à 95 nm.

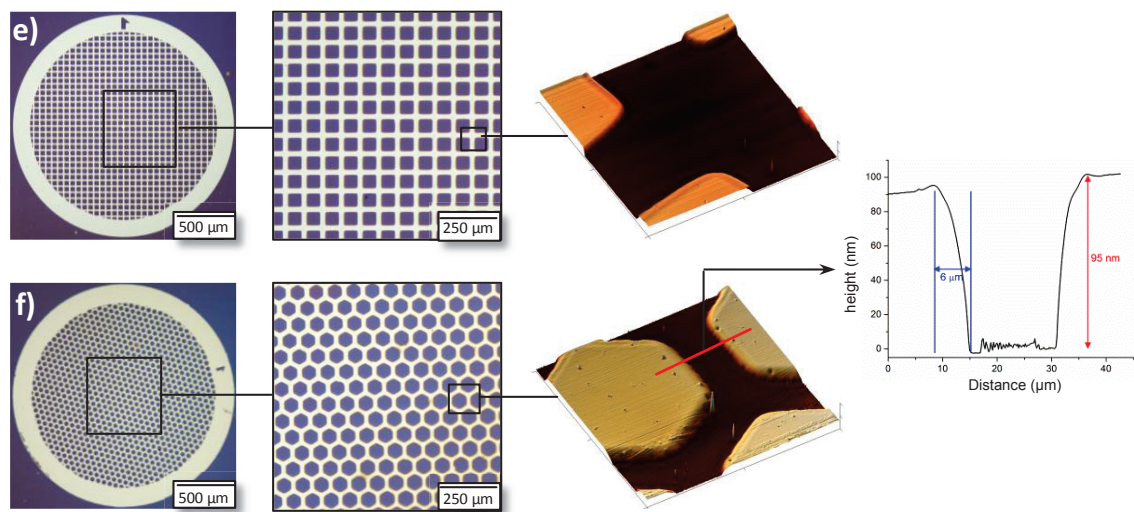


Figure 18: Images obtenus par des analyses faites par microscope optique et AFM.

Cependant, une asymétrie est observée au niveau des bords du pattern indiquant que la forme du motif (hexagonal), n'était pas bien transférée sur la surface du film lors de l'irradiation. Ce résultat peut être expliqué par certains facteurs qui n'ont pas permis de définir les angles de photoréticulation. Parmi ces facteurs, nous pouvons citer:

- la non planéité de la grille lors de son application sur la surface du film, ce qui pourrait causer le passage des rayonnements UV à travers les trous du masque d'une manière non alignée,
- la source de l'irradiation qui n'est pas collimatée. Elle pourrait être à l'origine d'une réflexion, de diffusion ou de diffraction du flux lumineux traversant les faibles dimensions du masque utilisé dans toutes les directions. Ceci aurait comme conséquence une photoréticulation non homogène dans les zones concernées. Il serait donc nécessaire de placer à la sortie du masque un système optique (collimateur) permettant de collecter les

rayonnements UV et de les focaliser dans les zones destinées à la photoréticulation et permettant ainsi d'assurer un meilleur contrôle des dimensions des motifs.

L'analyse par AFM employée pour la résolution de motifs de faibles dimensions (25 μm) montre que la réplique de ces motifs n'est pas très uniforme et ce pour les raisons que nous avons essayées d'expliquer. Dès lors, il semble que ces conditions restent encore à optimiser afin d'obtenir de meilleurs résultats.

VI. Conductivité ionique du poly(1,2,3-triazolium)

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude comparative de la conductivité ionique du TPIL **5** photoréticulé à celle d'un poly(1,2,3-triazolium) non réticulé et étudier ainsi l'influence de la photoréticulation sur les propriétés conductrices de tels matériaux. Pour cette étude, nous avons choisi le polymère **12** (TPIL **12**) synthétisé et caractérisé dans le chapitre 3, il sera utilisé comme référence.

Un film de TPIL **5** est préparé par un dépôt d'une solution de ce polymère dans l'acétonitrile sur une électrode en platine. Le film est ensuite, séché sous vide à température ambiante pendant une nuit puis soumis sous irradiations UV pendant 4 h. La mesure de conductivité ionique de ce film photoréticulé est effectuée à l'intérieur d'un cryostat du spectromètre diélectrique sous reflux d'azote dans une gamme de fréquences allant de 10^{-1} jusqu'à 10^7 Hz en faisant varier la température de 110 à -70 °C.

Par ailleurs, lors d'une mesure diélectrique et à des températures élevées, le poly(1,2,3-triazolium) **5** photosensible non réticulé peut subir une réticulation thermique, et par conséquent, fausser la valeur exacte de la conductivité ionique. Ceci ne permet pas alors de comparer la conductivité ionique σ_{DC} obtenue avec celle du polymère photoréticulé. Pour cette raison, nous avons envisagé de comparer la valeur de σ_{DC} du TPIL **5** après photoréticulation à celle du TPIL **12** (alkylé à 100% avec l'iodométhane) non réticulé.

Dans les Figure 19a) et 19b) nous présentons l'évolution de la conductivité réelle σ' en fonction de la fréquence respectivement du TPIL **5** réticulé et TPIL **12** non réticulé.

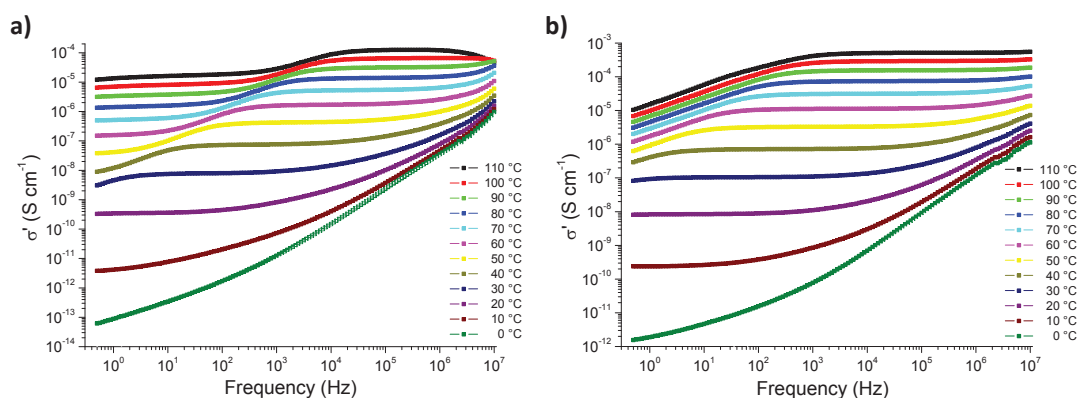


Figure 19 : Évolution de la conductivité réelle en fonction de la fréquence du TPIL 5 photoréticulé (a) et du TPIL 12 non réticulé (b).

La présence de plateaux à différentes températures dans les deux cas témoigne d'une conductivité ionique. Toutefois, l'absence de ces plateaux observée à basse températures (0 °C) montre que ces deux polymères ne présentent plus de conductivité ionique.

Afin d'examiner l'évolution de la σ_{DC} des deux PILs en fonction de la température, nous avons extrapolé les valeurs de σ_{DC} présentes sur les plateaux à différentes températures. La Figure 20 illustre cette extrapolation.

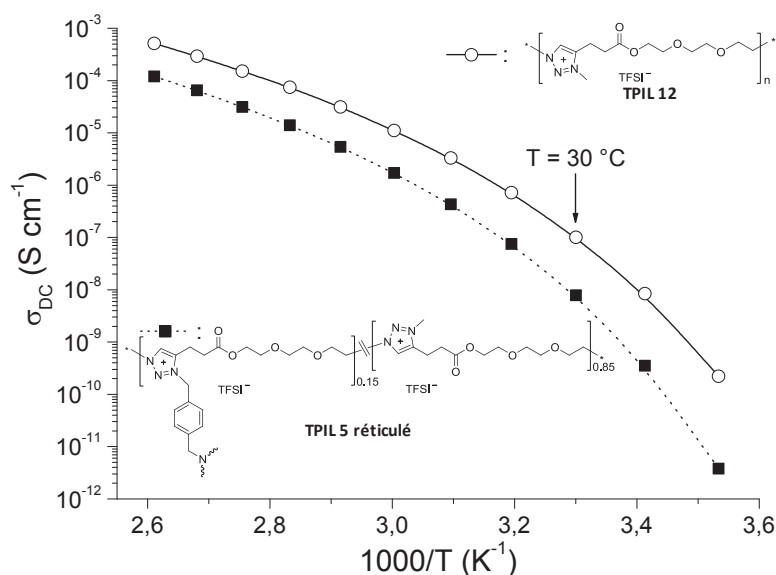


Figure 20 : Évolution de la conductivité σ_{DC} en fonction de l'inverse de la température pour le TPIL 5 réticulé et le TPIL 12 non réticulé.

L'évolution de cette conductivité ionique en fonction de la température a été ainsi fittée selon la loi de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) exprimée par l'équation suivante (E₁):

$$\sigma_{DC} = \sigma_{\infty} e^{-\left(\frac{B}{T-T_0}\right)} \quad (E_1)$$

Avec :

σ_{∞} : la conductivité infinie dans la région des hautes températures

B : le paramètre de "fit" correspondant à l'énergie d'activation

T_0 : Température de Vogel

Les valeurs de conductivité ionique σ_{DC} et les paramètres expérimentaux σ_{∞} , B , T_0 sont données dans le Tableau 2.

La première remarque à signaler est que le TPIL **5** réticulé présente une conductivité ionique σ_{DC} égale à $7,8 \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ à 30 °C, ce qui prouve que même à l'état réticulé, ce polymère présente encore un caractère conducteur. Le cation 1,2,3-triazolium, responsable de la conductivité ionique, semble ne pas être affecté par la photoréticulation et resterait inerte vis-à-vis des radicaux nitrènes formés au cours de ce processus sous irradiations UV.

Tableau 2 : Propriétés de la conductivité ionique du TPIL-N₃ réticulé et son analogue TPIL 12.

Polymère	$\sigma_0^a)$ à 30 °C [S cm ⁻¹]	$\sigma_{\infty}^b)$ [S cm ⁻¹]	$B^b)$ [K]	$T_0^b)$ [K]
5	7.8×10^{-9}	0.80	1338	231
12	1.0×10^{-7}	2.02	1301	226

a) Obtenu par BDS; b) Obtenus à partir du fit de VTF

D'autre part, la σ_{DC} du TPIL **5** semble être plus faible que celle du TPIL **12** non réticulé (différence de l'ordre ~ 10). Cette différence relevée par le modèle VTF serait due à la faible mobilité des chaînes du polymère **5** causée par la photoréticulation.

Au vu de ces résultats, le poly(1,2,3-triazolium) **5** photoréticulé s'avère posséder un caractère conducteur lui permettant d'être exploité en tant qu'un nouveau polyélectrolyte solide dans des circuits intégrés pour la fabrication de systèmes microélectroniques.

VII. Conclusion

Nous avons exploré dans ce chapitre, une nouvelle stratégie de synthèse permettant la fonctionnalisation de poly(liquide ionique)s à base de structures 1,2,3-triazolium.

Une quaternisation séquentielle d'un poly(1,2,3-triazole) linéaire à l'aide de deux types d'agents quaternisants a été réalisée. La première alkylation est effectuée par l' α -azido- α' -bromo-*p*-xylène ayant un caractère quaternisant et fonctionnalisant à la fois. Quant à la deuxième alkylation effectuée avec l'iodométhane, elle a pour rôle de quaterniser les cycles 1,2,3-triazoles résiduels. Une métathèse anionique au bis(trifluorométhane sulfonyl) imide de lithium comme dernière étape permet un échange ionique des halogénures en ions TFSI⁻.

L'analyse du polymère obtenu par spectroscopie RMN ¹H a montré l'efficacité d'une telle stratégie et a permis d'évaluer les pourcentages des groupements alkyles introduits. L'analyse faite par spectroscopie FTIR nous a permis de confirmer le caractère photoréticulant du poly(1,2,3-triazolium). Quant à l'analyse réalisée par spectrophotométrie UV-visible, cette dernière nous a permis de déterminer la longueur d'onde à laquelle le poly(1,2,3-triazolium) a été irradié lors de la photolithographie.

Dans une deuxième étape, nous avons exploité le procédé de photolithographie pour l'élaboration d'une surface patternée à base de ce poly(1,2,3-triazolium).

Les essais de patterning à l'aide de ce matériau sur des substrats en silicium ont abouti à des résultats encourageants. Les analyses faites par microscope optique et profilométrie ont montré l'efficacité du procédé envisagé. Ces analyses ont permis de visualiser une reproduction parfaite des informations liées aux masques déposés sur les films avec une haute résolution tout en respectant les dimensions relatives aux motifs de ces masques. La présence de faibles irrégularités observées par AFM au niveau de la définition des angles de photoréticulation pour des patterns de faibles dimensions (~25 μ m), révèlent que les conditions adoptées restent toutefois optimisables. Des conditions particulières et adéquates pour la photolithographie (salle blanche, système d'exposition amélioré) donneraient de meilleurs résultats.

Enfin, les mesures de conductivité ionique du poly(1,2,3-triazolium) réticulé montrent qu'il reste conducteur même après réticulation lui permettant d'être utilisé en

tant que nouveau polyélectrolyte solide faisant réunir deux propriétés intéressantes conductrice et photoréticulante. Cependant et à ce jour, le patterning d'un électrolyte totalement solide n'a jamais été réalisé. Le caractère innovateur de cet électrolyte à base de poly(1,2,3-triazolium) est qu'il peut être directement et efficacement mis au profit de la photolithographie permettant ainsi l'obtention de surfaces structurées bien définies avec de faibles dimensions (\sim micron). Ceci permet son exploitation ultérieure dans le domaine de fabrication de systèmes microélectroniques.

VIII. Références bibliographiques

- [1] J. Lee, M. J. Panzer, Y. Hee, T. P. Lodge, C. D. Frisbie, J. Am. Chem. Soc. **2007**, 129, 4532-4533.
- [2] S. W. Lee, H. J. Lee, J. H. Choi, W. G. Koh, J. M. Myoung, J. H. Hur, J. J. ark, J. H. Cho, U. Jeong, Nano Lett. **2010**, 10, 347-351.
- [3] K. H. Lee, S. Zhang, Y. Gu, T. P. Lodge and C. D. Frisbie, ACS Appl. Mater. Interfaces. **2013**, 5, 9522-9527.
- [4] S. H. Kim, K. Hong, W. Xie, K. H. Lee, S. Zhang T. P. Lodge, C. D. Frisbie, Adv. Mater. 2013, 25, 1822-1846.
- [5] S. Thiemann, S. J. Sachnov, M. Gruber, F. Gannott, S. Spallek, M. Schweiger, J. Kruckel, J. Kaschta, E. Speicker, P. Wasserscheid and J. Zaumseil, J. Mater. Chem. C **2014**, 2, 2423-2430.
- [6] J. H. Cho, J. Lee, Y. Xia, B. Kim, Y. He, M. J. Renn, T. P. Lodge, C. D. Frisbie, Nature Mater., **2008**, 7, 900-906.
- [7] D. Kim, G. Shin, Y.J. Kang, W. Kim, J. S. Ha, ACS Nano., **2013**, 7, 7975-7982.
- [8] H. C. Moon, T. P. Lodge, C. D. Frisbie, J. Am. Chem. Soc. **2014**, 136, 3705-3712.
- [9] A. Ozvald, J. Scott, R. A. Whitney, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, **2013**, 51, 2438-2444.
- [10] K.S. Krannig, D. Esposito, M. Antonietti, Macromolecules 2014, 47, 2350-2353.
- [11] S. R. Williams, Z. Barta, S. M. Ramirez, T. E. Long, Macromol. Chem. Phys., **2009**, 210, 555-564.
- [12] T. K. Carlisle, W. M. McDanel, M. G. Cowan, R. D. Noble, D. L. Gin, Chem. Mater. **2014**, 26, 1294-1296.
- [13] J. H. Koh, J. K. Koh, N. G. Park, J. H. Kim, Solar Energy Materials and Solar Cells, **2010**, 94, 436-441.
- [14] S. Al. Akhrass, R. V. Ostaci, Y. Grohens, E. Drockenmuller, G. Reiter, Langmuir. 2008, 24, 1884-1890.
- [15] A. Zhu, M. Zhang, J. Wu, J. Shen, Biomaterials, **2002**, 23, 4657-4665.
- [16] T. Y. Wu, L. Hao, P. R. Chen, J. W. Liao, Int. J. Electrochem. Sci., **2013**, 8, 2606-2624.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail a consisté en la synthèse de polymères innovants utilisables pour le stockage de l'énergie. Deux types de polymères à motifs norbornadiène (NBD) ou 1,2,3-triazolium ont été mis au point par une stratégie de polymérisation commune qui est la polyaddition par CuAAC à partir de monomères difonctionnels (dialcynes et diazotures) ou hétérofonctionnels (α -azoture- ω -alcyne).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'une série de polyéthers et de polyesters comportant un motif photosensible NBD. Pour cela, nous avons préparé deux monomères NBD dialcynes contenant des groupements éther ou ester ainsi qu'une série de diazotures aromatiques. La réaction de ces précurseurs en solution et en présence du Cu(I) a permis d'obtenir des poly(1,2,3-triazole)s linéaires solubles dans les solvants polaires aprotiques (DMF, DMSO, NMP). Leur caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et par spectroscopie de RMN ^1H a permis de confirmer l'efficacité de la polyaddition AA+BB: masses molaires et rendements élevés ainsi que formation du noyau 1,2,3-triazole. Les analyses thermiques (DSC et ATG) ont montré un caractère amorphe des polymères résultants avec une stabilité thermique médiocre due à la fragilité de la structure NBD vis-à-vis de la température.

L'étude de la photoisomérisation du norbornadiène (NBD) en quadricyclane (QC) de ces polymères sous formes de films minces et sous irradiation UV a été conduite par spectrophotométrie UV-visible et par spectroscopie RMN ^1H . Nous avons pu établir les différentes relations entre la structure chimique des monomères et le comportement du NBD au sein de ces poly(1,2,3-triazole)s. Le système permettant d'obtenir une isomérisation complète et rapide du NBD en QC, est basé sur le dialcyne NBD à base éther et le diazoture à base benzophénone. En effet, la présence de la benzophénone dans la chaîne du poly(1,2,3-triazole) augmente significativement la photoréactivité du NBD et favorise sa transformation totale en QC. D'autre part, les jonctions éthers confèrent aux chaînes polymères une flexibilité facilitant l'interconversion du NBD en QC.

En adoptant une stratégie jamais décrite dans la littérature, nous avons montré dans cette partie, que la polyaddition CuAAC permet de mettre au point de nouveaux poly(triazole-

NBD)s pouvant emmagasiner l'énergie photochimique et leur permettant d'être exploités dans le domaine du stockage et de la conversion de l'énergie solaire.

Le second volet de ce travail a porté sur l'élaboration d'un deuxième type de matériaux utilisables pour le stockage de l'énergie. Il s'agit de poly(liquide ionique)s à structures 1,2,3-triazoliums. Pour ce faire, nous avons tout d'abord préparé, des précurseurs poly(1,2,3-triazole)s à partir d'une série de monomères α -azoture- ω -alcyne éthers et esters possédant des motifs triéthylène glycol (TEG) ou aliphatique (C_{11}) par polyaddition CuAAC de type AB+AB. La caractérisation de ces poly(1,2,3-triazole)s a été réalisée par spectroscopie de RMN 1H et ^{13}C , SEC, DSC et ATG.

Ensuite, nous avons réalisé la synthèse de poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium) bis(trifluoromethylsulfonyl)imides (TPILs) par une réaction de quaternisation des poly(1,2,3-triazole)s précédemment préparés suivie d'une réaction de métathèse anionique. Les analyses par spectroscopie de RMN 1H et ^{13}C ont montré l'efficacité de ces deux processus par l'apparition simultanée des signaux caractéristiques du noyau 1,2,3-triazolium et du groupement méthyle porté par l'azote en position 3. La présence de quadruplets relatifs aux carbones des groupements triflates de l'anion NTf_2^- dans tous les spectres ^{13}C des TPILs analysés a été également confirmée.

Les analyses thermiques par DSC et ATG d'une part et par spectroscopie diélectrique d'autre part, ont montré que les motifs aliphatiques en C_{11} ou à base de TEG n'ont pas d'influence sur les propriétés thermiques ou de conductivité ionique des TPILs. En revanche, la nature de la jonction éther ou ester a un effet considérable sur ces propriétés. Ceci serait attribuable à l'effet électro-attracteur du groupement carbonyle en dépit de sa position (en gamma par rapport au noyau 1,2,3-triazolium) ainsi qu'à son interaction probable avec l'anion NTf_2^- . Cette interaction réduirait la mobilité des chaînes polymères, leur stabilité thermique ainsi que la conductivité ionique des TPILs à base ester.

Dans le dernier volet de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'un nouveau poly(1,2,3-triazolium) photoréticulable en adoptant une nouvelle approche de synthèse basée sur la fonctionnalisation d'un précurseur poly(1,2,3-triazole) linéaire. Cette dernière consiste en une quaternisation séquentielle du noyau 1,2,3-triazole par deux agents quaternisants: le 1-(azidométhyl)-4-(bromométhyl)benzene, synthétisé au préalable et l'iodométhane. La structuration par différents motifs d'une surface de ce poly(1,2,3-

triazolium) photosensible a été efficacement réalisée sous irradiations UV à travers des masques porteurs de motifs de géométrie variable par photolithographie. L'analyse des films patternés a été conduite par microscopie optique, profilométrie et AFM. Toutes ces techniques ont permis de visualiser une reproduction parfaite des motifs des masques et donc une structuration des films à l'échelle du micron. Nous avons aussi montré que le poly(1,2,3-triazolium) dans son état réticulé conserve sa propriété de conductivité ionique. Ces propriétés de conductivité d'une part et de photoréticulation d'autre part permettent au poly(1,2,3-triazolium) mis au point d'être employé efficacement en tant qu'électrolyte solide innovant utilisable dans la fabrication de systèmes microélectroniques (transistors, micro-supercondensateurs, batteries...).

Au vu de ces résultats nous pouvons conclure que la polyaddition CuAAC a permis d'aboutir à de nouveaux matériaux innovants basés sur des structures organiques susceptibles d'être utilisés pour le stockage et la conversion d'énergies alternatives.

Comme perspectives nous envisageons la synthèse d'autres poly(1,2,3-triazole)s à motif NBD par modification post-polymérisation de polymères comportant des azotures pendant par des dérivés NBD fonctionnalisés alcyne. Ceci dans l'intérêt d'obtenir des matériaux solubles dans les solvants organiques usuels (CHCl_3 , CHCl_2 , THF) pour faciliter leur mise en forme et de permettre la quantification de l'énergie emmagasinée par ces matériaux sous irradiations.

Concernant le deuxième type de matériaux élaborés au cours de ce travail, la fonctionnalisation par quaternisation du noyau 1,2,3-triazole par des agents bien spécifiques offre la possibilité de développer de nouvelles architectures fonctionnelles dotées d'une conductivité ionique leur permettant d'être facilement intégrés en tant qu'électrolytes solides dans différents domaines d'applications (cellules solaires, membranes, circuits intégrés....). Parmi ces agents, nous envisageons l'emploi de structures époxydes photoréticulantes, dans le but d'améliorer la résolution de la photolithographie par amplification chimique. Cette dernière serait régie dans ce cas par la présence de photogénérateurs acides libérant sous irradiations des protons permettant ainsi la transformation chimique du matériau à plus faible dose d'irradiation et meilleure résolution.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

EXPERIMENTAL PART (Partie expérimentale)

I.	Materials and methods.....	167
1.	Materials	167
2.	Characterization methods	167
II.	Synthesis and characterization of materials related to chapter II	169
1.	Monomer Synthesis	169
1.1.	Synthesis of NBD-based dialkyne monomers 3,5	169
1.2.	Synthesis of diazide monomers 6-10	170
2.	Synthesis of NBD-containing poly(1,2,3-triazole)s	171
2.1.	Synthesis of polyethers 11-15	171
2.2.	Synthesis of Polyesters 16-20	173
III.	Synthesis and characterization of materials related to chapter III	175
1.	Synthesis of α -azide- ω -alkyne monomers 1-4	175
2.	Synthesis of poly(1,2,3-triazole)s 5-8	177
3.	Synthesis of poly(3-methyl-1,2,3-triazolium)s 9-12	178
IV.	Synthesis and characterization of materials related to chapter IV	181
1.	Synthesis of α -azido- α' -bromo-p-xylene 1	181
2.	Synthesis of azide-functionalized poly(ionic liquid) TPIL 5	181
V.	References	183

I. Materials and methods

1. Materials

Dicylopentadiene (95%), acetylene dicarboxylic acid (95%), but-2-yne-1,4-diol diacetate (95%), sodium hydride (60 wt% in paraffin oil), propargyl bromide (80% in toluene), 18-crown-6 (99%), potassium carbonate (99%), sodium azide (99.5%), *N,N*-diisopropylethylamine (DIPEA, 99%), 4,4'-dihydroxybenzophenone (99%), copper(I) iodide triethylphosphite ($\text{CuIP}(\text{OEt})_3$, 97%), potassium hydroxide (85%), propargyl alcohol (99%), *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (99%), 4-dimethylaminopyridine (DMAP, 99%), dibromoethane (98%), 4-pentynoic acid (95%), iodomethane (CH_3I , 99%), *N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA, 99%), lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (LiTFSI , 99.95%), α,α' -dibromo-*p*-xylene (97%) and solvents were purchased from Aldrich and used as received. Silicon wafers (525 μm thick (1,0,0) with 1.5 nm of native silicon oxide) were purchased from Siltronic (France). Copper grids ($\varnothing = 3.05$ mm, G75 and G300 square mesh, G100P and G300PB parallel mesh, G100Hex and G300Hex hexagonal mesh) were purchased from gilder grids (United Kingdom) and used as masks for UV lithography.

2. Characterization methods

- **Nuclear Magnetic Resonance (NMR)**

^1H NMR (250, 300 and 400 MHz) and ^{13}C NMR (100 MHz) spectra were recorded on Bruker Avance 250, Bruker Avance 300 or Bruker Avance 400 spectrometers using CDCl_3 or $\text{DMSO}-d_6$ as solvents.

- **Size exclusion chromatography (SEC)**

Size exclusion chromatography (SEC) analyses were conducted with 3 columns Styragel HR 4E and using dimethylformamide containing LiBr as eluent or were carried out on a setup comprising a Shimadzu LC 20AD pump, a Perkin Elmer Series 200 automatic injector, a Wyatt TREOS 3 angles Light scattering detector, a Shimadzu RID 10A Refractometer, and a PL gel 5 μm Mixed C (300 \times 7.5 mm, polystyrene/divinylbenzene) column using chloroform as the eluant. Solutions were prepared in chloroform/ dimethylformamide and filtered through a 0.45 μm pore size PTFE filter prior to the measurements. Number average molar

masses (M_n), weight average molar masses (M_w) and molar mass dispersities ($\mathcal{D}_M = M_w/M_n$) were calculated using a refractive index calibration curve obtained from polystyrene standards. ASTRA 6 software was utilized for the treatment of the results.

- **Differential scanning calorimetry (DSC)**

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried under helium using a DSC Q200 (TA Instruments) at a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. T_g values were measured during the second heating cycle.

- **Thermogravimetric analysis (TGA)**

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed under helium using a TGA Q500 (TA Instruments) at a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

- **UV-visible Spectroscopy (UV-Vis)**

UV-Vis spectra were recorded on a Lambda 35 UV-vis spectrophotometer (Perkin Elmer).

- **Broadband dielectric Spectroscopy (BDS)**

Ionic conductivities were measured using a high resolution Alpha-Analyzer (Novocontrol GmbH) assisted by a Quatro temperature controller.

- **Fourier Transform Infra-Red spectroscopy (FTIR)**

FTIR spectra were recorded on Nicolet FTIR 460 spectrometer.

- **Optical Microscopy**

The patterned surfaces were observed by optical microscopy using an BX41 microscope (Olympus).

- **Profilometry**

Profilometry was performed using a Dektak 150 profilometer (Veeco).

- **Atomic Force Microscope (AFM)**

AFM pictures were taken in tapping mode on a Bruker Multimode 8 apparatus using very sharp ScanAssist-Air probes (curvature about 2 nm).

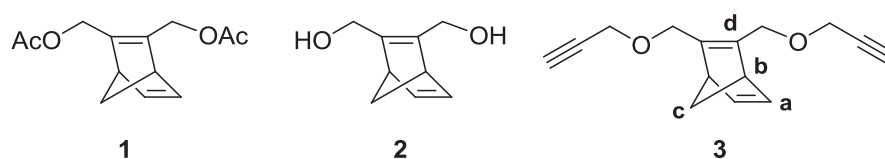
II. Synthesis and characterization of materials related to chapter II

1. Monomer Synthesis

1.1. Synthesis of NBD-based dialkyne monomers

- Synthesis of 2,3-dipropargyl-2,5-norbornadiene **3**

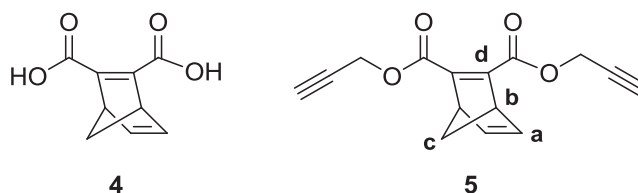
2,5-norbornadiene-2,3-dimethylacetate **1** and 2,5-norbornadiene-2,3-diol **2** (monomer precursors of 2,3-dipropargyl-2,5-norbornadiene **3**) were prepared according to previously reported methods.^[1,2]



Sodium hydride (2.35 g, 58.8 mmol) was added to a solution of 2,5-norbornadiene-2,3-diol **2** (1.80 g, 11.8 mmol) in 40 mL of anhydrous tetrahydrofuran maintained at 0 °C under argon. Propargyl bromide (5.3 mL, 47 mmol) and 18-crown-6 (3 mg, 0.01 mmol) were then added and the mixture was stirred for 24 h at room temperature. After neutralization of residual sodium hydride by methanol (10 mL) and water (10 mL), the solvents were evaporated under reduced pressure and the residue was extracted with dichloromethane (3 × 100 mL). The organic layer was dried with MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on silica gel, eluting with a 9:1 mixture of cyclohexane and ethyl acetate giving after evaporation of the solvents **3** as a yellow liquid (1.74 g, 64.7%).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃, δ): 6.79 (m, **H_a**, 2H), 4.23 (dd, *J*₁ = 12 Hz, *J*₂ = 36 Hz, CH₂OCH₂C≡CH, 4H), 4.03 (dd, *J*₁ = 35 Hz, *J*₂ = 4 Hz, CH₂OCH₂C≡CH, 4H), 3.57 (m, **H_b**, 2H), 2.42 (t, *J* = 2.5 Hz, C≡CH, 2H), 1.99 (m, **H_c**, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ): δ 149.49 (**C_d**), 142.47 (**C_a**), 79.79 (**C≡CH**), 74.43 (**C≡CH**), 71.79 (**C_c**), 64.80 (CH₂OCH₂C≡CH), 56.61 (CH₂OCH₂C≡CH), 52.59 (**C_b**). HRMS: (ESI, *m/z*): [*M* + *H*]⁺ calcd for C₁₅H₁₇O₂, 229.1150; found, 229.1043.

- **Synthesis of dipropargyl 2,5-norbornadiene-2,3-dicarboxylate 5**



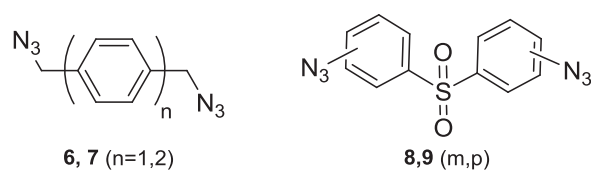
To a solution of propargyl alcohol (935 mg, 16.7 mmol), 2,5-norbornadiene-2,3-dicarboxylic acid **4** ^[3] (1.00 g, 5.55 mmol) and DMAP (271 mg, 2.22 mmol) in dichloromethane (15 mL) maintained at 0 °C was added dropwise a solution of dicyclohexylcarbodiimide (5.73 g, 27.8 mmol) in dichloromethane (12 mL). After stirring at room temperature for 15 h, the reaction mixture was filtered. The solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography on silica gel, eluting with a 9:1 mixture of petroleum ether and ethyl acetate giving after evaporation of the solvents **5** as a yellow liquid (1.14 g, 80.3%).

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 6.98 (m, **H_a**, 2H), 4.78 (d, *J* = 2.4 Hz, **CH₂C≡CH**, 4H), 3.92 (m, **H_b**, 2H), 3.56 (t, *J* = 2.4 Hz, **C≡CH**, 2H), 2.12 (m, **H_c**, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 163.34 (**C=O**), 151.86 (**C_d**), 142.31 (**C_a**), 77.91 (**C≡CH**), 77.81 (**C≡CH**), 73.04 (**C_c**), 52.89 (**C_b**), 52.27 (**CH₂C≡CH**).

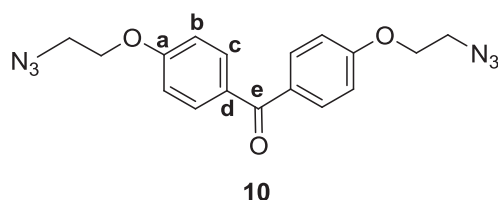
HRMS: (ESI, *m/z*): [*M* + *H*]⁺ calcd for C₁₅H₁₃O₄, 257.0735; found, 257.0628.

1.2. Synthesis of diazide monomers

The diazide monomers **6-9** were obtained using previously reported procedures.^[4]



- **Synthesis of 4,4'-di(2-azidoethoxy)benzophenone 10**



Potassium carbonate (9.7 g, 70 mmol), 1,2-dibromoethane (61.0 mL, 700 mmol) and 18-crown-6 (6 mg, 0.02 mmol) were added to a solution of 4,4'-dihydroxybenzophenone (5.00 g, 23.3 mmol) in acetone (125 mL). The reaction mixture was refluxed under argon for 96 h,

filtered and evaporated to dryness. The residue was extracted with dichloromethane (3 × 100 mL). The combined organic phases were dried with MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. The obtained solid (9.72 g, 98.0%) was used in the azidation step without any further purification. 4,4'-di(2-bromoethoxy)benzo-phenone (9.72 g, 22.8 mmol) and sodium azide (8.90 g, 137 mmol) were added to a round-bottom flask containing 80 mL of dimethylformamide. The mixture was stirred in the dark for 20 h at 60 °C. The solvents were evaporated under reduced pressure and the residue was extracted with ethyl acetate (3 × 100 mL). The organic layer was dried with MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on silica gel, eluting with a 1:1 mixture of petroleum ether and ethyl acetate giving after evaporation of the solvents **10** as a white solid (6.04 g, 75.1 %).

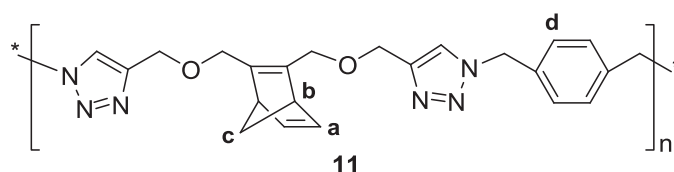
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 7.71 (d, *J* = 8.8 Hz, **H_c**, 4H), 7.01 (d, *J* = 8.8 Hz, **H_b**, 4H), 4.27 (t, *J* = 4.8 Hz, **CH₂CH₂N₃**, 4H), 3.69 (t, *J* = 4.8 Hz, **CH₂CH₂N₃**, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 193.10 (**C_e**), 161.22 (**C_d**), 131.84 (**C_c**), 130.30 (**C_a**), 114.22 (**C_b**), 67.06 (**CH₂CH₂N₃**), 49.41 (**CH₂CH₂N₃**).

HRMS: (ESI, *m/z*): [*M* + *H*]⁺ calcd for C₁₇H₁₇O₃N₆, 353.1283; found, 353.1357.

2. Synthesis of NBD-containing poly(1,2,3-triazole)s

2.1. Synthesis of polyethers 11-15

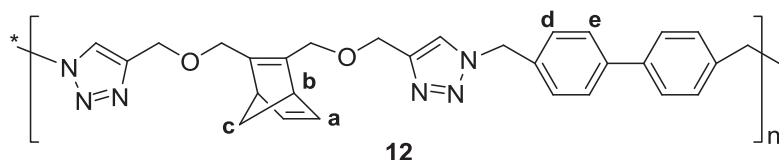
- Polyether **11**



Diazide **6** (210 mg, 1.12 mmol) was added to a solution of dialkyne **3** (256 mg, 1.12 mmol), CuP(OEt)₃I (52 mg, 0.056 mmol) and DIPEA (145 mg, 1.12 mmol) in 3 mL of DMSO. After stirring at 60 °C for 24 h the resulting polytriazole **11** was obtained as a brown solid after precipitation into methanol, centrifugation and then drying under vacuum at 60 °C for 8 h (280 mg, 60.0%).

^1H NMR (250 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ): 8.10 (s, $\text{C}=\text{CH}$, 2H), 7.28 (s, H_d , 4H), 6.71 (s, H_a , 2H), 5.54 (s, NCH_2Ar , 4H), 4.33 (s, $\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$, 4H), 4.05 (dd, $J_1 = 12$ Hz, $J_2 = 39$ Hz, $\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{C}$, 4H), 3.42 (s, H_b , 2H), 1.77 (bs, H_c , 2H).

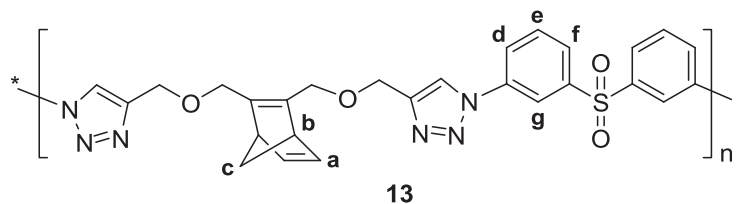
- **Polyether 12**



The general procedure for CuAAC polyaddition was applied to dialkyne **3** (150 mg, 0.66 mmol), $\text{CuP}(\text{OEt})_3\text{I}$ (28 mg, 0.03 mmol), DIPEA (85 mg, 0.66 mmol) and diazide **7** (174 mg, 0.66 mmol) to obtain after centrifugation a brown solid (260 mg, 80.2 %).

^1H NMR (250 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ): ^1H NMR (250 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ): 8.14 (s, $\text{C}=\text{CH}$, 2H), 7.58 (bs, H_d , 4H), 7.35 (bs, H_e , 4H), 6.73 (s, H_a , 2H), 5.59 (s, NCH_2 , 4H), 4.36 (s, $\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$, 4H), 4.08 (dd, $J_1 = 12$ Hz, $J_2 = 39$ Hz, $\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{C}$, 4H), 3.43 (s, H_b , 2H), 1.77 (bs, H_c , 2H).

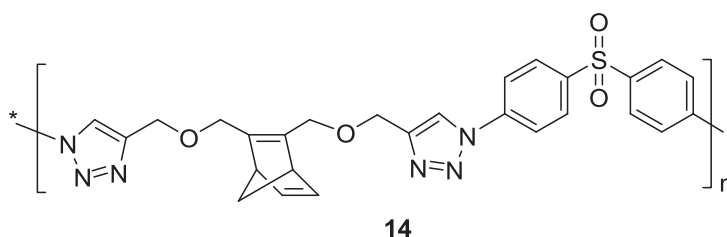
- **Polyether 13**



The general procedure for CuAAC polyaddition was applied to dialkyne **3** (150 mg, 0.66 mmol), $\text{CuP}(\text{OEt})_3\text{I}$ (28 mg, 0.03 mmol), DIPEA (85 mg, 0.66 mmol) and diazide **8** (198 mg, 0.66 mmol) to obtain after centrifugation a brown solid (270 mg, 77.5 %).

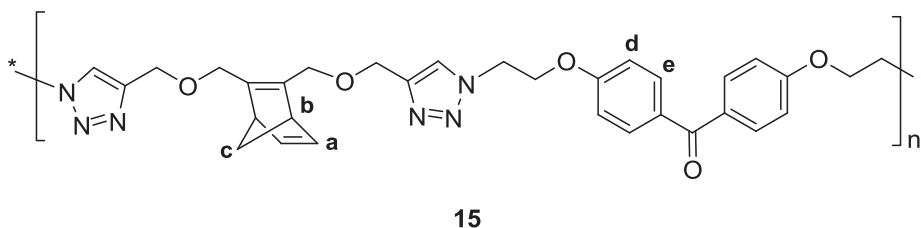
^1H NMR (250 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ): 8.92 (s, $\text{C}=\text{CH}$, 2H), 8.52 (s, H_g , 2H), 8.16 (bs, H_{d+e} , 4H), 7.82 (bs, H_f , 2H), 6.76 (s, H_a , 2H), 4.46 (s, $\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$, 4H), 4.13 (dd, $J_1 = 12$ Hz, $J_2 = 38$ Hz, $\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{C}$, 4H), 3.50 (s, H_b , 2H), 1.85 (bs, H_c , 2H).

- **Polyether 14**



The general procedure for CuAAC polyaddition was applied to dialkyne **3** (150 mg, 0.66 mmol), CuP(OEt)₃I (28 mg, 0.03 mmol), DIPEA (85 mg, 0.66 mmol) and diazide **9** (198 mg, 0.66 mmol) to obtain after centrifugation a brown solid (245 mg, 70.4 %). This latter was insoluble in all organic solvents and thus could not be characterized by ¹H NMR.

- **Polyether 15**

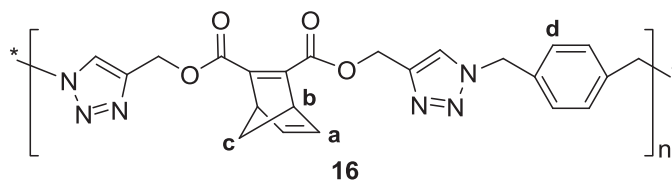


The general procedure for CuAAC polyaddition was applied to dialkyne **3** (150 mg, 0.66 mmol), CuP(OEt)₃I (28 mg, 0.03 mmol), DIPEA (85 mg, 0.66 mmol) and diazide **10** (232 mg, 0.66 mmol) to obtain after centrifugation a brown solid (325 mg, 85.0 %).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8.30 (s, C=CH, 2H), 7.61 (d, *J* = 8.0 Hz, **H_d**, 4H), 7.01 (d, *J* = 8.0 Hz, **H_e**, 4H), 6.72 (s, **H_a**, 2H), 4.77 (s, NCH₂CH₂O, 4H), 4.48 (s, CCH₂OCH₂C=CH, 4H), 4.35 (s, NCH₂CH₂OC, 4H), 4.07 (dd, *J*₁ = 13 Hz, *J*₂ = 45 Hz, CCH₂OCH₂C, 4H), 3.58 (s, **H_b**, 2H), 1.80 (bs, **H_c**, 2H).

2.2. Synthesis of Polyesters 16-20

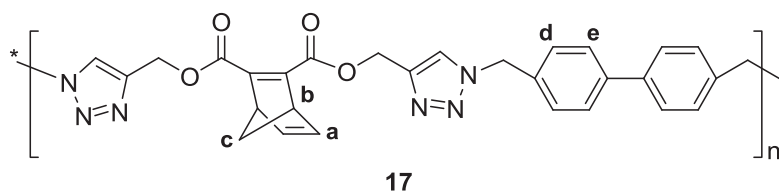
- **Polyester 16**



The general procedure for CuAAC polyaddition was applied to dialkyne **5** (251 mg, 0.98 mmol), CuP(OEt)₃I (46 mg, 0.05 mmol), DIPEA (127 mg, 0.98 mmol) and diazide **6** (156 mg, 0.98 mmol) to obtain after filtration a slightly brown powder (405 mg, 60.0%).

¹H NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8.17 (s, C=CH, 2H), 7.28 (s, **H_d**, 4H), 6.89 (s, **H_a**, 2H), 5.56 (s, NCH₂Ar, 4H), 5.09 (s, COOCH₂, 4H), 3.83 (s, **H_b**, 2H), 2.02 (bs, **H_c**, 2H).

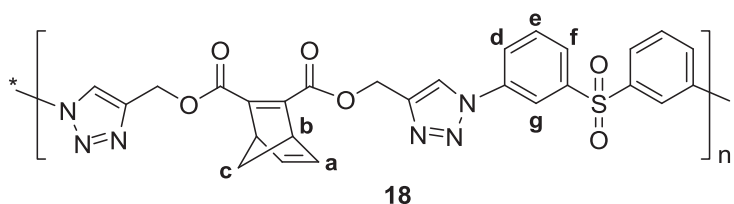
• **Polyester 17**



Diazide **7** (156 mg, 0.59 mmol) was added to a solution of dialkyne **5** (151 mg, 0.59 mmol), CuP(OEt)₃I (28 mg, 0.03 mmol) and DIPEA (76 mg, 0.59 mmol) in 3 mL of DMSO. After stirring at 60 °C for 24 h the resulting polytriazole **17** was obtained as a slightly yellow powder after precipitation into methanol, centrifugation and then drying under vacuum at 60 °C for 8 h (302 mg, 98.3%).

¹H NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8.21 (s, C=CH, 2H), 7.57 (d, *J* = 8.0 Hz, **H**_d, 4H), 7.36 (d, *J* = 8 Hz, **H**_e, 4H), 6.89 (s, **H**_a, 2H), 5.61 (s, NCH₂Ar, 4H), 5.11 (s, COOCH₂, 4H), 3.83 (s, **H**_b, 2H), 2.02 (bs, **H**_c, 2H).

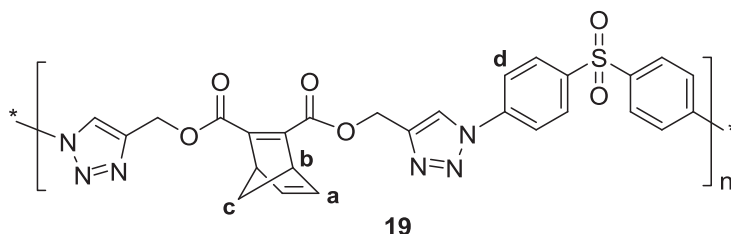
• **Polyester 18**



The general procedure for CuAAC polyaddition was applied to dialkyne **5** (151 mg, 0.59 mmol), CuP(OEt)₃I (28 mg, 0.03 mmol), DIPEA (76 mg, 0.59 mmol) and diazide **8** (177 mg, 0.59 mmol) to obtain after centrifugation a slightly brown solid (240 mg, 73.1 %).

¹H NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8.96 (s, C=CH, 2H), 8.49 (s, **H**_g, 2H), 8.12 (bs, **H**_{d+e}, 4H), 7.78 (bs, **H**_f, 2H), 6.90 (s, **H**_a, 2H), 5.26 (s, COOCH₂C, 4H), 3.88 (s, **H**_b, 2H), 2.06 (bs, **H**_c, 2H).

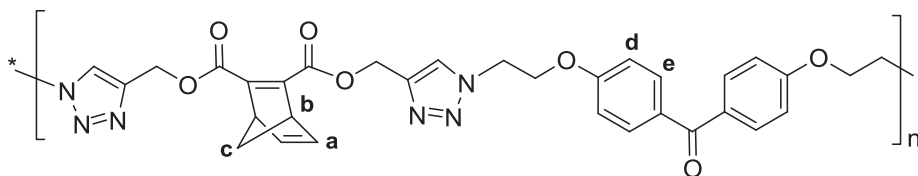
• **Polyester 19**



The general procedure for CuAAC polyaddition was applied to dialkyne **5** (151 mg, 0.59 mmol), CuP(OEt)₃I (28 mg, 0.03 mmol), DIPEA (76 mg, 0.59 mmol) and diazide **9** (177 mg, 0.59 mmol) to obtain after centrifugation a brown solid (323 mg, 98.4 %).

^1H NMR (250 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 8.91 (s, $\text{C}=\text{CH}$, 2H), 8.14 (d, $J = 7.5$ Hz, H_d , 8H), 6.93 (s, H_a , 2H), 5.26 (s, COOCH_2 , 4H), 3.89 (s, H_b , 2H), 2.06 (bs, H_c , 2H).

- **Polyester 20**



20

The general procedure for CuAAC polyaddition was applied to dialkyne **5** (151 mg, 0.59 mmol), $\text{CuP}(\text{OEt})_3\text{I}$ (28 mg, 0.03 mmol), DIPEA (76 mg, 0.59 mmol) and diazide **10** (208 mg, 0.59 mmol) to obtain after centrifugation a brown solid (320 mg, 89.1%).

^1H NMR (250 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 8.23 (s, $\text{C}=\text{CH}$, 2H), 7.61 (d, $J = 8.5$ Hz, H_e , 4H), 7.01 (d, $J = 8.5$ Hz, H_d , 4H), 6.88 (s, H_a , 2H), 5.13 (s, COOCH_2 , 4H), 4.81 (s, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, 4H), 4.49 (s, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, 4H), 3.83 (s, H_b , 2H), 2.08 (bs, H_c , 2H).

- **Typical Procedure for Photochemical Valence Isomerization of the NBD Residues in the Film State**

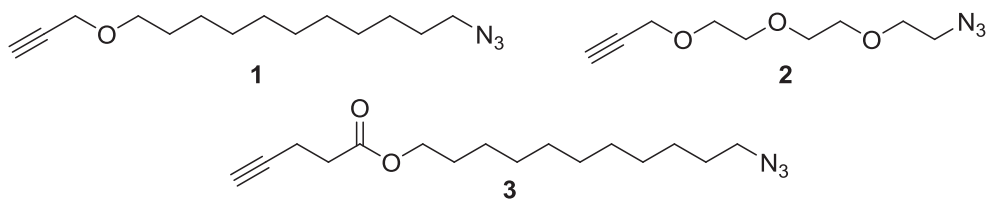
Thin films were prepared by spin coating onto quartz wafers from 0.25 wt% solutions of polytriazoles **11-20** in NMP. As initial scan by UV-Vis spectrophotometer between 200 and 500 nm was performed in order to determine the maximum absorption wavelengths. The polymer films were then irradiated at times ranging from 2 to 300 min and were immediately characterized by UV-Vis spectroscopy after each period of irradiation.

(UV irradiation of the polymer thin films was carried out in a UVACUBE 400 UV curing chamber (Honle) equipped with a 400 W bulb having an irradiation intensity of 1000 W/m^2).

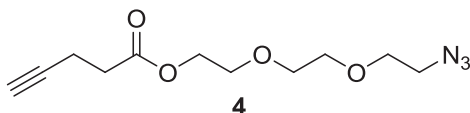
III. Synthesis and characterization of materials related to chapter II

1. Synthesis of α -azide- ω -alkyne monomers

The monomers **1**,^{3[5]},**2**^[6] were prepared using the procedures detailed in previously reported methods.



• **α -azide- ω -alkyne monomer 4**



A solution of DCC (55.2 g, 267 mmol) in CH_2Cl_2 (90 mL) was added dropwise to a stirred solution of monoazido-triethylene glycol (18.7 g, 107 mmol), 4-pentynoic acid (11.5 g, 117 mmol), and DMAP (2.61 g, 21.4 mmol) in CH_2Cl_2 (200 mL). The reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature, before being filtered and evaporated to dryness. The crude product was then purified by column chromatography eluting with a 4:1 mixture of petroleum ether and ethyl acetate, giving after evaporation of the solvents a slightly yellow liquid (19.2 g, 70.3%).

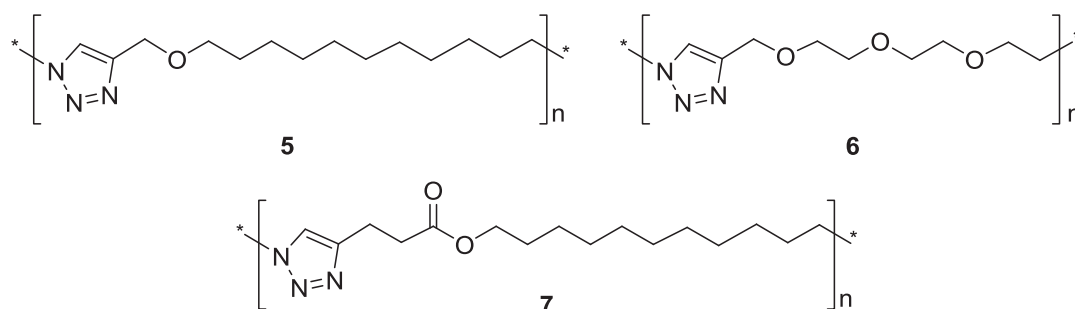
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 4.26 (t, J = 5 Hz, 2H; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 3.71 (t, J = 5 Hz, 2H; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 3.72-3.66 (m, 6H; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 3.38 (t, J = 5 Hz, 2H; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 2.60-2.56 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.53-2.47 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 1.97 (t, J = 3 Hz, 1H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ): 171.7 (1C; $\text{C}=\text{O}$), 82.4 (1C; $\equiv\text{CH}$), 70.7 (1C; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 70.6 (1C; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 70.1 (1C; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 69.1 (1C; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 69.0 (1C; $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 63.8 (1C; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 50.6 (1C; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 33.2 (1C; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 14.3 (1C; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$).

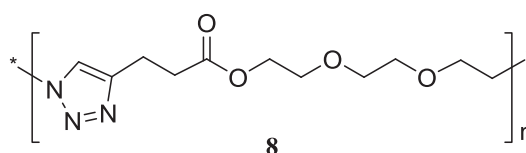
HRMS (ESI) m/z : $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{NaO}_4$, 278.1111; found, 278.1110.

2. Synthesis of poly(1,2,3-triazole)s 5-8

The poly(1,2,3-triazole)s 5,7,^[5]6^[7] were obtained as described in previously reported methods.



- **Poly(1,2,3-triazole) 8**



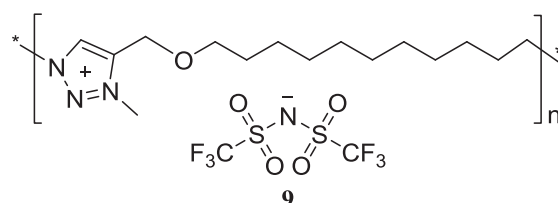
A solution of α -azide- ω -alkyne **4** (6.00 g, 23.5 mmol), $\text{CuIP}(\text{OEt})_3$ (0.17 g, 0.47 mmol) and diisopropylethylamine (2.38 g, 23.5 mmol) in CHCl_3 (12 mL) was stirred in the dark for 72 h at 60 °C. The crude reaction mixture was diluted with CH_2Cl_2 (25 mL) and extracted three times with a solution of PMDETA (0.17 g, 1.0 mmol) in water (5 mL). The resulting organic phase was precipitated three times in diethyl ether (Et_2O) before being dried under vacuum to yield poly(1,2,3-triazole) **8** as a dark orange viscous oil (3.76 g, 62.7 %).

^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 7.81 (s, 1H; $\text{CN}=\text{CH}$), 4.44 (t, $J = 5$ Hz, 2H; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4.10 (t, $J = 5$ Hz, 2H; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.77 (t, $J = 5$ Hz, 2H; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.54 (t, $J = 5$ Hz, 2H; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.51-3.46 (m, 4H; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.86 (t, $J = 7$ Hz, 2H; $\text{CH}=\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 2.65 (t, $J = 7$ Hz, 2H; $\text{CH}=\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COO}$).

^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 171.9 (1C; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 145.1 (1C; $\text{CN}=\text{CH}$), 122.2 (1C; $\text{CN}=\text{CH}$), 69.5, 69.4, 68.7 (3C; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 68.1 (1C; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 63.1 (1C; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 49.1 (1C; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 32.8 (1C; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 20.4 (1C; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$).

3. Synthesis of poly(3-methyl-1,2,3-triazolium)s 9-12

- **Poly(3-methyl-1,2,3-triazolium) 9**

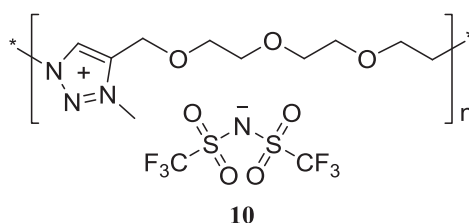


A solution of **5** (14.5 g, 57.8 mmol of 1,2,3-triazole groups) and iodomethane (36 mL, 578 mmol) in CHCl_3 (100 mL) was stirred for 72 h at 60 °C. The reaction mixture was diluted with CH_2Cl_2 and the polymer was precipitated twice in Et_2O to obtain after drying under reduced pressure the corresponding poly(3-methyl-1,2,3-triazolium iodide) as an orange viscous material (18.0 g, 79.2%). This compound (2.25 g, 5.73 mmol of 1,2,3-triazolium groups) and LiTFSI (2.03 g, 7.07 mmol) were dissolved in CH_3CN (10 mL) and the solution was heated for 20 h at 45 °C. The crude product was precipitated three times in a 9:1 mixture of Et_2O and MeOH. After drying under reduced pressure **9** was obtained as a dark orange viscous solid (1.32 g, 42.2 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.87 (s, 1H; $\text{CN}=\text{CH}$), 4.74 (s, 2H; $\text{CH}=\text{CCH}_2\text{O}$), 4.57 (t, $J = 7$ Hz, 2H; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4.21 (s, 3H; CH_3N), 3.50 (t, $J = 7$ Hz, 2H; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.96-1.82 (m, 2H; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.61-1.46 (m, 2H; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.25-1.16 (m, 14H; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$).

^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 140.4 (1C; $\text{CN}=\text{CH}$), 129.2 (1C; $\text{CN}=\text{CH}$), 119.1 (q, $J = 322$ Hz, 2C; $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$), 70.6 (1C; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 59.7 (1C; $\text{CH}=\text{CCH}_2\text{O}$), 70.6 (1C; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 37.8 (1C; CH_3N), 28.9, 28.8, 28.7, 28.5, 28.3, 25.4, 25.3 (9C; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$).

- **Poly(3-methyl-1,2,3-triazolium) 10**

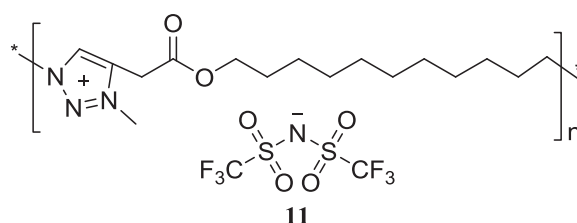


The general procedure for quaternization was applied to a mixture of **6** (0.44 g, 1.5 mmol of 1,2,3-triazole groups) and iodomethane (0.93 mL, 15 mmol) in a 1:1 mixture of CH₃CN and CHCl₃ (12 mL). The general procedure for anion exchange was then applied to the obtained poly(3-methyl-1,2,3-triazolium iodide) intermediate (0.596 g, 1.37 mmol of 1,2,3-triazolium groups) and LiTFSI (0.433 g, 1.5 mmol) in CH₃CN (5 mL) to obtain after drying under reduced pressure **10** as a dark orange viscous solid (0.582 g, 66.0 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 8.76 (s, 1H; CN=CH), 4.56 (t, *J* = 7 Hz, 2H; OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂N), 4.23 (s, 3H; CH₃N), 4.03 (t, *J* = 7 Hz, 2H; OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂N), 3.08 (t, *J* = 7 Hz, 2H; CH=CCH₂CH₂COO), 2.82 (t, *J* = 7 Hz, 2H; CH=CCH₂CH₂COO), 1.94-1.80 (m, 2H; OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂N), 1.63-1.49 (m, 2H; OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂N), 1.37-1.15 (m, 14H; OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂N).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 171.2 (1C; CH₂CH₂COO), 142.9 (1C; CN=CH), 128.4 (1C; CN=CH), 119.3 (q, *J* = 322 Hz, 2C; (CF₃SO₂)₂N), 64.3 (1C; OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂N), 52.8 (1C; OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂N), 37.5 (1C; CH₃N), 30.6 (1C; CH₂CH₂COO), 28.8, 28.7, 28.6, 28.5, 28.2, 28.0, 25.2 (9C; OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂N), 18.2 (1C; CH₂CH₂COO).

- **Poly(3-methyl-1,2,3-triazolium) 11**

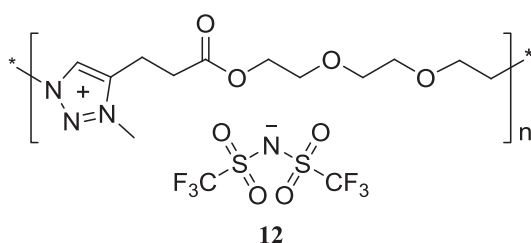


The general procedure for quaternization was applied to a mixture of **7** (3.00 g, 14.1 mmol of 1,2,3-triazole groups) and iodomethane (9.0 mL, 141 mmol) in chloroform (15 mL). The general procedure for anion exchange was then applied to the resulting poly(3-methyl-1,2,3-triazolium iodide) intermediate (2.00 g, 5.63 mmol of 1,2,3-triazolium groups) and LiTFSI (1.83 g, 6.19 mmol) in CH₃CN (10 mL) to obtain after drying under reduced pressure **12** as a dark brown viscous solid (2.38 g, 83.3 %).

^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 8.87 (s, 1H; $\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.87-4.76 (m, 4H; $\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$ and $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4.26 (s, 3H; CH_3N), 4.77 (t, $J = 5$ Hz, 2H; CO), 4.26 (s, 3H; CH_3N), 3.92 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.69-3.61 (m, 2H; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.61-3.52 (m, 4H; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.52-3.49 (m, 2H; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$).

^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 140.0 (1C; $\text{CN}=\text{CH}$), 129.8 (1C; $\text{CN}=\text{CH}$), 119.3 (q, $J = 322$ Hz, 2C; $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$), 69.7, 69.3, 69.2 (4C; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 67.2 (1C; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 59.7 (1C; $\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$), 53.0 (1C; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 37.9 (1C; CH_3N).

• **Poly(3-methyl-1,2,3-triazolium) 12**



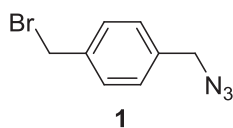
The general procedure for quaternization was applied to a mixture of **8** (2.0 g, 7.8 mmol of 1,2,3-triazole groups) and iodomethane (4.9 mL, 78 mmol) in CH_3CN (20 mL). The general procedure for anion exchange was then applied to the resulting poly(3-methyl-1,2,3-triazolium iodide) intermediate (0.553 g, 1.39 mmol of 1,2,3-triazolium groups) and LiTFSI (0.44 g, 1.53 mmol) in CH_3CN (11 mL) to obtain after drying under reduced pressure **12** as a dark brown viscous solid (0.500 g, 65.4 %).

^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 8.75 (s, 1H; $\text{CN}=\text{CH}$), 4.77 (t, $J = 5$ Hz, 2H; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4.26 (s, 3H; CH_3N), 4.15 (t, $J = 5$ Hz, 2H; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.91 (t, $J = 5$ Hz, 2H; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.64-3.50 (m, 6H; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.11 (t, $J = 7$ Hz, 2H; $\text{CH}=\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 2.85 (t, $J = 7$ Hz, 2H; $\text{CH}=\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COO}$).

^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 171.2 (1C; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 142.8 (1C; $\text{CN}=\text{CH}$), 128.9 (1C; $\text{CN}=\text{CH}$), 119.3 (q, $J = 322$ Hz, 2C; $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$), 69.4, 68.0 (3C; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 67.2 (1C; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 63.6 (1C; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 52.9 (1C; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 37.6 (1C; CH_3N), 30.6 (1C; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 18.1 (1C; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$).

IV. Synthesis and characterization of materials related to chapter IV

1. Synthesis of α -azido- α' -bromo-*p*-xylene **1**



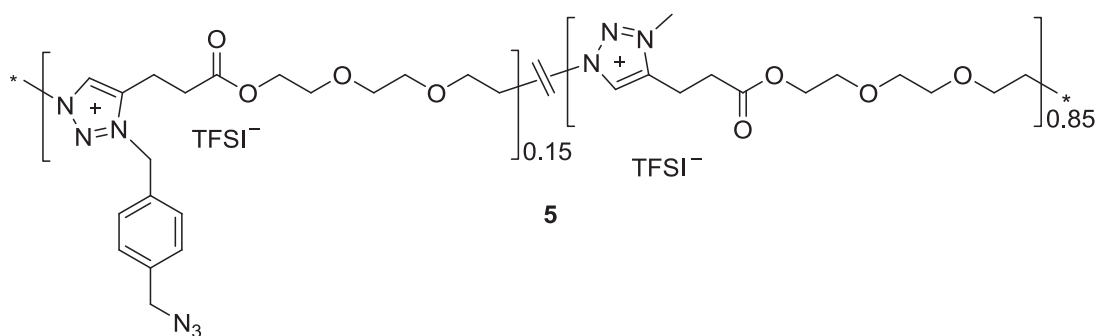
A mixture of α,α' -dibromo-*p*-xylene (5.00 g, 18.9 mmol) and sodium azide (1.23 g, 18.9 mmol) in *N,N*-dimethylformamide (DMF, 20 mL) was stirred in the dark for 72 h at 60 °C. The solvent was evaporated under vacuum and the residue was extracted with dichloromethane (3 \times 100 mL). The organic layer was dried over MgSO_4 , filtered, and concentrated under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel eluting with petroleum ether afforded after evaporation of the solvent the α -azido- α' -bromo-*p*-xylene as a colorless liquid (0.87 g, 20.3%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.41 (d, J = 8 Hz, 2H, CHCCH_2Br), 7.30 (d, J = 8 Hz, 2H, CHCCH_2N_3), 4.49 (s, 2H, CH_2Br), 4.34 (CH_2N_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ): 137.8 (1C, CCH_2Br), 135.6 (1C, CCH_2N_3), 129.5 (2C, CHCCH_2Br), 128.5 (2C, CHCCH_2N_3), 54.3 (1C, CH_2N_3), 32.8 (1C, CH_2Br).

HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_8\text{H}_8\text{BrN}_3$, 224.9896; found, 224.9894.

2. Synthesis of azide-functionalized poly(ionic liquid) TPIL **5**



A solution of poly(1,2,3-triazole) **8** (400 mg, 1.57 mmol of 1,2,3-triazoles) and α -azido- α' -bromo-*p*-xylene (70 mg, 0.31 mmol) in DMF (4.0 mL) was stirred for 72 h at 60 °C. DMF was evaporated under vacuum, the residue was dissolved in CH_3CN and precipitated twice in diethyl ether (Et_2O) to obtain a viscous orange material having 15 mol% of 1,2,3-triazolium groups with pendant azide groups (copolymer **3** as designed in the manuscript) as characterized by ^1H NMR. A solution of **3** (263 mg, 1.03 mmol of 1,2,3-triazole groups) and

CH₃I (1.46 g, 10.3 mmol) in DMF (1.0 mL) was heated for 48 h at 60 °C. The solvent was evaporated under vacuum, the residue was dissolved in CH₃CN and precipitated twice in acetone to yield an orange viscous material the poly(1,2,3-triazolium) having I⁻ and Br⁻ as anions (copolymer **4** as designed) (294 mg, 69.6 %). A solution of **4** (136 mg, 0.332 mmol of 1,2,3-triazoliums) and LiTFSI (119 mg, 0.415 mmol) in CH₃CN (1.5 mL) was stirred for 18 h at 45 °C. CH₃CN was evaporated under reduced pressure, the residue was precipitated twice in a 9:1 mixture of Et₂O and methanol to obtain TPIL **5** as an orange viscous solid (148 mg, 78.3 %).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8.86 (s, 1H, N₃CH₂C₆H₄CH₂NC=CH), 8.77 (s, 1H, CH₃NC=CH), 7.42 (dd, *J*₁ = 11 Hz, *J*₂ = 18 Hz, 4H, C₆H₄), 5.96 (s, 2H, N₃CH₂C₆H₅CH₂N), 4.78 (t, *J* = 5 Hz, 2H, COOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂N), 4.49 (s, 2H, N₃CH₂C₆H₅CH₂N), 4.27 (s, 3H, CH₃N), 4.15 (t, *J* = 5 Hz, 2H, COOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂N), 3.91 (t, *J* = 5 Hz, 2H, COOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂N), 3.56 (m, 6H, COOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂N), 3.11 (t, *J* = 7 Hz, 2H, N₃CH₂C₆H₄CH₂NCH=CCH₂CH₂COO and CH₃NCH=CCH₂CH₂COO), 2.86 (t, *J* = 7 Hz, 2H, CH₃NCH=CCH₂CH₂COO), 2.78 (t, *J* = 7 Hz, 2H, N₃CH₂C₆H₄CH₂NCH=CCH₂CH₂COO).

- **UV patterning of poly(1,2,3-triazolium ionic liquid) TPIL **5**.**

CH₃CN solutions (1-2 wt%) of TPIL **5** were spin coated onto silicon wafers at 1000 rpm for 30 s yielding 50 to 100 nm thick films. Different copper grids were deposited on the surface of these films to serve as lithographic masks. After 2 h of UV irradiation, the masks were removed and the substrates were dipped into CH₃CN to reveal the micrometer-sized patterns. (UV irradiation of the polymer thin films was carried out in a UVACUBE 400 UV curing chamber (Honle) equipped with a 400 W bulb having an irradiation intensity of 1000 W/m²).

V. References

- [1] G. Muchow, J. M. Brunel, M. Maffei, G. Buono, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 852-855.
- [2] M. Ranchoux, J-M. Brunel, G. Iacazio, G. Buono, *Tetrahedron: Asymmetry*. **1998**, 9, 581–587.
- [3] A. Oueslati, H. Ben Romdhane, V. Martin, F. Schiets, R. Mercier, R. Chaabouni, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, 1988-1998.
- [4] J. R. Thomas, X. Liu, P. J. Hergenrother, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12434-12435.
- [5] S. Binauld, E. Fleury, E. Drockenmuller, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 2470-2476.
- [6] S. Binauld, C. J. Hawker, E. Fleury, E. Drockenmuller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6654-6658.
- [7] B. P. Muraboyina, M. M. Obadia, I. Allaoua, R. Sood, A. Serghei, E. Drockenmuller, *Chem. Mater*, **2014**, 26, 1720-1727.